# ZEITSCHRIFT

FÜR

# PHYSIKALISCHE CHEMIE

## STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRUHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

**WILH. OSTWALD** UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

**M. BODENSTEIN** UND **C. DRUCKER**

---

**112. BAND, 5./6. HEFT**

MIT 11 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1924

Ausgegeben am 30. September 1924

Printed in Germany

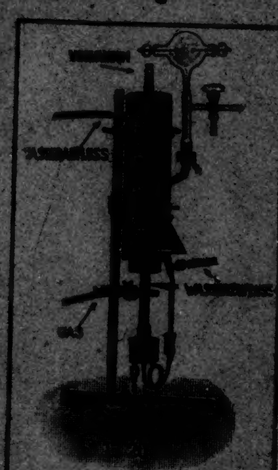
# Inhalt.



## Bücherschau.







# Über die optische Absorption gelöster Salze.

Von

H. v. Halban und L. Ebert[1]).

(Eingegangen am 14. 6. 24.)

**Disposition.**

A. Einleitung. — I. Ausgangspunkt der Arbeit. — II. Das Beersche Gesetz im Zusammenhang mit der Abhängigkeit der Absorption vom Lösungsmittel. — III. Übersicht über die neueren Bestätigungen des Beerschen Gesetzes an Salzen. — B. Photoelektrische Messungen. — I. Methodisches. — II. Messungen: a) Beersches Gesetz in verdünnten Lösungen. $NaNO_3$; *Na*-Pikrat; *Na*-Dinitrophenolat. — b) Absorptionsänderungen durch Salzzusatz. $KNO_3$; $Ba(NO_3)_2$; *Na*-Pikrat; *Na*-Dinitrophenolat. — c) Beersches Gesetz in konz. Lösungen. $NaNO_3$. — C. Spektrophotometrische Messungen. — I. Methodisches. — II. Messungen in Wasser. — III. Messungen in Methylalkohol. — D. Praktische und theoretische Bedeutung der Ergebnisse.

## A. Einleitung.

I. Von dem grossen Erscheinungsgebiet, das die optische Absorption überhaupt darstellt, können erst wenige Teile als theoretisch einigermassen geklärt angesehen werden; besonders für den Vorgang der Lichtabsorption homogen gelöster Stoffe fehlt es noch empfindlich an befriedigenden, atomistisch begründeten theoretischen Vorstellungen. Teilweise liegt dies wohl daran, dass das grosse — überwiegend mehr qualitative als quantitative — Material noch keine durchgreifende Sichtung nach glücklich gewählten, wesentlichen Gesichtspunkten erfahren hat. Teilweise ist aber auch die ziemlich geringe Zahl solcher Messungen daran schuld, deren Genauigkeit so gross ist, dass sie über die

[1]) Diese und die folgende Abhandlung „Über die elektrolytische Dissoziation der Pikrinsäure“ sind aus der Würzburger Dissertation des Herrn Ebert hervorgegangen. Ich möchte hier feststellen, dass zwar das Thema von mir vorgeschlagen wurde, Herr Ebert aber nicht nur die experimentelle Untersuchung, sondern auch die theoretische Verwertung der Ergebnisse vollkommen selbständig durchgeführt hat. H. v. H.

feineren Züge der Erscheinungen wirklich zuverlässige Angaben liefern können. Nun bieten die photoelektrischen Methoden die Möglichkeit, sowohl im Sichtbaren als auch im Ultravioletten Messungen mit hinreichender Genauigkeit auszuführen[1]). Wir haben deshalb Messungen an einigen absorbierenden Salzen in Wasser und wässerigen Salzlösungen angestellt. Aus äusseren Gründen mussten diese Messungen vor ihrer Abrundung abgebrochen werden. Durch das Entgegenkommen von Professor N. Bjerrum war es dem einen von uns (E.) möglich, einige ergänzende Messungen an wässerigen und methylalkoholischen Lösungen mit dem König-Martensschen Spektrophotometer des Chem. Labor. der Kgl. Landwirtschaftlichen und Tierärztlichen Hochschule in Kopenhagen auszuführen, wofür auch hier wärmstens gedankt sei.

Einige gefärbte Salze galten bisher als die besten Beispiele für eine weitgehende Gültigkeit des Beerschen Gesetzes (I) in

$$E = \log \frac{J_0}{J} = \varepsilon \cdot c \cdot d \tag{I}$$

Lösungen; ihr molekularer Extinktionskoeffizient $\varepsilon$ ist innerhalb eines gewissen Konzentrationsintervalls konstant. A. Hantzsch betrachtet dieses Verhalten als wichtigen Stützpunkt seiner chemischen Theorie der Farbe; da er bezüglich der Salze auf dem Standpunkt der Arrheniusschen Ansicht ihrer teilweisen — etwa durch den Quotienten $\frac{\lambda v}{\lambda_\infty}$ ausgedrückten — Dissoziation steht, muss er allerdings die Annahme machen, dass die elektrolytische Dissoziation im Gegensatz zu den typischen chemischen Reaktionen ohne Einfluss auf die optische Absorption sei. Dieselbe Tatsache wurde für N. Bjerrum ein Ausgangspunkt für die Ansicht, dass die Salze viel weitergehend dissoziiert seien, als die einfache Deutung ihrer Leitfähigkeit und ihres osmotischen Verhaltens angibt. Er folgte in diesem Punkte konsequenter als Hantzsch selbst einer chemischen Theorie der Farbe und schloss aus der optischen Konstanz, dass tatsächlich keine Reaktion vor sich geht. Die gemeinschaftliche Grundanschauung — die durch eine Reihe von Messungen neuerdings zu stützen gesucht wurde (siehe Teil III dieses Abschnitts) — ist jedenfalls die, dass die Farbe einer chemischen Molekel (im weiteren Sinne) eine verhältnismässig unempfindliche und von äusseren Einflüssen wenig abhängige Eigenschaft sei[2]).

---

[1]) H. v. Halban und H. Geigel, Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 214 (1920); H. v. Halban, und K. Siedentopf, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 208 (1922).

[2]) Vgl. die Diskussion bei H. v. Halban, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 434 (1923).

Vielleicht sind unter dem Eindruck der erwähnten und später zusammengestellten Bestätigungen die vielen Fälle der Nichtgültigkeit des Beerschen Gesetzes etwas zu gering eingeschätzt worden, wenn auch die Sachlage der Äusserung nicht entspricht, dass die Befolgung von (I) die Ausnahme bilde und diese Beziehung überhaupt nicht die Bezeichnung „Gesetz" verdiene[1]. Es ist jedenfalls so, dass seine häufig festgestellte Gültigkeit für die untersuchten speziellen Fälle die Konstanz der Farbe beweist und den Gedanken nahelegt, die Brauchbarkeit der einfachen Ansicht zu prüfen, wonach eine Änderung der optischen Absorption zwangsläufig mit einem chemischen Vorgang verbunden ist.

Der Gesichtspunkt dieser chemischen Theorie der Farbe ist in einer Reihe von Untersuchungen, besonders der Hantzschschen Schule durchgeführt worden. Er hat neben dem Vorzug grosser Einfachheit für den Chemiker das Bestechende, dass in ihm die Umkehrung eines theoretisch einleuchtenden und wohl allgemein gültigen Satzes liegt: nicht nur tritt bei jeder chemischen Reaktion eine wesentliche Änderung der Absorption ein (hier nimmt Hantzsch allerdings elektrolytische Dissoziation völlig, Assoziation und Solvatation weitgehend aus), sondern auch umgekehrt kann man sagen, dass jede merkliche Änderung der Farbe auf chemische Vorgänge zurückgeführt werden kann.

Über die allgemeine Berechtigung dieser Aussage ist zu sagen, dass sie in vielen Fällen eine unabhängige Prüfung erlaubt; die Annahme bestimmter Reaktionen führt manchmal zu Konsequenzen in bezug auf die Molekülzahl, manchmal lässt sie Leitfähigkeitsänderungen oder Zeitphänomene voraussehen usw. Der positive Ausfall einer solchen Prüfung würde zur Annahme der chemischen Deutung in dem untersuchten speziellen Falle berechtigen, und wenn an genügend umfangreichem Material der Parallelismus von Farbe und chemischer Reaktion erhärtet wäre, könnte man dem erwähnten Satz eine gewisse Allgemeinheit zugestehen. Hierzu scheint uns aber die Sachlage noch nicht genügend geklärt, besonders wegen des Mangels an guten quantitativen Untersuchungen: liegen z. B. in manchen neueren Arbeiten über organische Radikale oder anorganische Komplexgleichgewichte schöne Beispiele für die skizzierte vorsichtige Auffassung vor, so fehlen in vielen anderen Fällen jene beweiskräftigen Bestätigungen. In manchen Fällen schliesslich erscheinen die postulierten Gleichgewichte

[1] Diese Äusserung findet sich in der Arbeit von E. O. Hulbert, J. F. Hutchinson und H. C. Jones, Journ. Phys. Chem. **21**, 150 (1917), S. 152, über die Absorption von Kobaltsalzen.

willkürlich und es steht zu hoffen, dass diese Fragen auf andere Weise besser und einfacher erklärt werden können. Aus Farbbeobachtungen und -messungen allein abgeleitete chemische Gleichgewichte bzw. Strukturformeln haben zunächst keine andere Bedeutung, als irgend welche empirischen Grössen, die nötig sind, um die Beobachtungsergebnisse darzustellen, noch dazu in einer bestimmten Gestalt, über deren Wesen weitgehende Voraussetzungen von vornherein gemacht wurden. —

Ausser dem statistischen Beweis für den oben erwähnten Parallelismus: Farbenänderung — chemischer Vorgang, gibt es nur einen Weg die Allgemeinheit einer chemischen Farbtheorie zu prüfen: nämlich die Untersuchung, ob wirklich die Farbe eines chemischen Systems gegen andere Faktoren eine praktisch unempfindliche Eigenschaft ist. Die ganze Frage richtet sich natürlich auf die verhältnismässige Grösse der Effekte; denn eine gewisse stetige Beeinflussung der Lichtabsorption eines Systems — ohne dass eine als unstetiger Übergang zu denkende typische Reaktion erfolgt — lässt sich sicher erwarten, ganz abgesehen von den auf photochemischen Erfahrungen aufgebauten theoretischen Gründen hierfür, wie sie Weigert[1]) und Fajans[2]) entwickelt haben. Zur Beurteilung dieser Frage sollen in dieser Arbeit an möglichst einfachem Material neue und besonders genauere Beobachtungen als bisher über den Einfluss der Konzentration des absorbierenden Stoffes auf die Absorption beigebracht werden. Dies ist, in Anbetracht des beträchtlichen Fortschritts, den die photoelektrischen Methoden darstellen, auch dann noch eine lohnende Aufgabe, wenn es sich um kleine Effekte handelt.

Kurz formuliert besteht der Fortschritt der erwähnten Methoden darin[3]), dass sich erstens absolute Extinktionsmessungen (für den grossen Bereich von etwa $E = 0{\cdot}1$ bis 1) mit einer Genauigkeit von wenigen Promille durchführen lassen, und dass zweitens mit Hilfe eines flachen Graukeils sehr empfindliche relative Messungen kleiner Differenzen der Absorptionen zweier Objekte möglich sind: eine Extinktionsdifferenz von 0·003 bis 0·005 kann man noch mit etwa 10% Sicherheit messen.

In dieser Arbeit wird im wesentlichen der zuerst erwähnte Punkt ausgenützt, die zweite Besonderheit wurde in der folgenden Abhand-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 434 (1922).
[2]) Die Naturwissenschaften **11**, 165 (1923).
[3]) Siehe hierzu die Ausführungen bei H. v. Halban und K. Siedentopf, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 208 (1922).

lung ausgearbeitet; es ergaben sich nämlich schon bei orientierenden Messungen verhältnismässig grosse Effekte. Sie sind auch mit weniger empfindlichen Apparaten zu studieren, wie die im Teil C dieser Arbeit wiedergegebenen spektrophotometrischen Messungen zeigen.

II. Es scheint angebracht, zunächst einiges über den physikalischen Inhalt des Beerschen Gesetzes (I) und über seinen Zusammenhang mit der Frage nach der Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Lösungsmittel zu sagen.

Das Gesetz (I) enthält zwei unabhängige Behauptungen, nämlich: a) dass $E$ prop. $d$ (Lambertsches Gesetz), b) dass $E$ prop. $c$ (Beersches Gesetz im engeren Sinne).

Die Prüfung des Lambertschen Gesetzes scheint auf den ersten Blick kein chemisches Interesse zu haben; es liegt aber doch in seiner Bestätigung erstens die theoretisch wichtige Feststellung, dass die Gültigkeit der Formel (I) von der absoluten Lichtstärke unabhängig ist. Denn $E$ wird im allgemeinen nur dann für eine bestimmte Schichtdicke proportional $d$ sein können, wenn diese Beziehung sowohl für Dickenelemente gilt, wo die Lichtstärke noch verhältnismässig gross ist, als für solche, wo sie schon verringert ist, d. h., gegen Ende des Lichtwegs. Als Grund einer Ungültigkeit könnte man eine photochemische Einwirkung vermuten, vielleicht auch eine reversible Deformation des absorbierenden Systems, die eine Vorstufe einer photochemischen Verwandlung sein kann. Zweitens hat aber die Prüfung des Gesetzes für die Praxis spektralphotometrischer Messungen Bedeutung; seine Gültigkeit liefert einen einwandfreien Beweis dafür, dass die Reinheit des Lichtes genügend ist. Für das Licht der $Hg$-Linie 366 ist eine scharfe Prüfung des Lambertschen Gesetzes von v. Halban und Siedentopf an einer $K_2CrO_4$-Lösung ausgeführt worden, die eine vollständige Bestätigung ergab[1]).

Was das Beersche Gesetz im engeren Sinne betrifft, so ist seine wesentliche Aussage die, dass die Absorptionsfähigkeit einer Molekel in Lösung von dem Abstand der Molekeln unabhängig ist. Nach den Erfahrungen an Gasen, deren Absorptions- und Emissionserscheinungen durch Druckvariation, d. h., auch ohne chemische Reaktion, recht merkliche Änderungen erfahren (Starkeffekte molelektrischer Felder usw.), wird man seine Gültigkeit in genügend verdünnten Lösungen erwarten können, sich aber bei höheren Konzentrationen auf Abweichungen gefasst machen müssen, die aus mehreren

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 208 (1922).

Gründen individuellen und verwickelten Charakter erwarten lassen[1]).

Zunächst muss man sich darüber klar sein, dass der Absorption in Lösungen bei verschiedenen Stoffen verschiedenartige atomistische Vorgänge zu grunde liegen können. Die scharfen Banden der seltenen Erden einerseits und eine langsam ansteigende Kurve andererseits, wie z. B. die des $CuSO_4$, scheinen wesensverschiedene Vorgänge zu sein, von denen man nicht gut erwarten kann, dass sie gleichen Gesetzen gehorchen.

Dann kann es sein, dass eine Veränderung der Absorption z. B. durch Konzentrationssteigerung sich in den Grössen der Koeffizienten $\varepsilon$ bei verschiedenen Wellenlängen in äusserst verschieden starkem Masse geltend macht. Man wird zu Aufgaben, wo eine photometrische chemische Analyse durchgeführt werden soll, unempfindliche Stellen auswählen; sucht man aber nach Abweichungen vom Beerschen Gesetz, dann kann man störungsempfindliche Stellen aufsuchen. Beispiele hierfür werden später zu besprechen sein.

Schliesslich ist aber die absolute Grösse des Extinktionskoeffizienten sowohl in theoretischer als in methodischer Beziehung von Bedeutung. Es kann kein Zweifel sein, dass ein Maximum mit dem Wert $\varepsilon = 6{\cdot}9$ (z. B. die Nitratbande bei 300 m $\mu$) für das absorbierende Molekül einen Vorgang sehr viel geringerer Intensität[2]) widerspiegelt, als ein Maximum, wo $\varepsilon \sim 10000 - 100000$ ist, wie sie z. B. bei typischen organischen Farbstoffen vorkommen. Im ersten Fall wird nach einer rohen Schätzung von einem absorbierenden Molekül höchstens $^1/_{100000}$ der auffallenden Lichtstärke absorbiert; im zweiten Falle nimmt das Molekül aber vergleichbare Bruchteile der auffallenden Energie auf[3]). Wenn man sich diesen grössenordnungsmässigen Unter-

[1]) Ähnliche Erörterungen gelten für die Beeinflussung der Absorption durch das Lösungsmittel.

[2]) Wie die Vorstellungen der an den optischen Vorgängen freier Gasatome so glänzend bewährten Quantentheorie auf den Vorgang der Lichtabsorption in Lösungen anzuwenden sind, ist heute noch nicht zu überblicken. Die äusseren Elektronen, deren Bewegungen zweifellos den Farbcharakter bedingen, stehen zudem meistens bei gelösten Molekülen unter dem Einfluss starker Kraftfelder, wie man anschaulich an der Verbreiterung der Absorptionslinien von gelöstem Benzol, von gelösten Chinonen und ähnlichen Stoffen sieht, die im Dampfzustand recht scharf sind. Die oben wiedergegebene Überlegung würde quantentheoretisch vermutlich wesentlich anders formuliert werden müssen.

[3]) Die Extinktion eines Moleküls wird durch $\frac{\varepsilon}{N \cdot q}$ annähernd wiedergegeben. Hier bedeutet: $\varepsilon$ den molekularen Extinktionskoeffizienten, $N$ die Avogadrosche Zahl, $q$ eine Grösse der Dimension qcm, die etwa dem mittleren Molekülquerschnitt entspricht.

schied vor Augen hält, wird man auch den Änderungen dieser Erscheinungen ein verschiedenes Gewicht beimessen: die Vernichtung einer Bande, die fast metallischer Reflexion entspricht, ist jedenfalls einem „chemischen“ Vorgang eher vergleichbar, als die Verwischung einer Bande, die an und für sich keinem intensiven Vorgang entspricht; sie kann durch eine verhältnismässig geringe Deformation geschehen. Auch hieraus muss man also auf ein individuelles Verhalten der verschiedenen Stoffe gefasst sein[1]).

Für kleine Werte von $\varepsilon$ ist eine auch hohe Konzentrationen umfassende Prüfung des **Beerschen** Gesetzes leicht durchzuführen; wir fanden, dass es z. B. für $NaNO_3$ bei 300 m$\mu$, wo $\varepsilon = 6{\cdot}91$ ist, bei $c > 1$ nicht mehr gültig ist. An Stellen starker Absorption dagegen — wo doch die Erscheinung besonders wichtig und interessant ist — bietet diese Prüfung grosse methodische Schwierigkeiten, denn Abweichungen sind erst in hohen Konzentrationen zu erwarten. Nach (I) lässt sich aber bei grossem $\varepsilon$ und grossem $c$ nur dadurch $E$ in vernünftigen Grenzen halten, dass man Gefässe sehr kleiner Schichtdicke benützt.

Für $E = 1$, $\varepsilon = 10^4$, $C = 0{\cdot}1$ würde man zur Ausnutzung der Genauigkeit der photoelektrischen Methoden eine genügend genau (d. h. auf $1\,^0/_{00}$) definierte Schichtdicke von $1{\cdot}10^{-3}$ cm benötigen. Solche Gefässe standen uns nicht zur Verfügung[2]). Auch die älteren Untersuchungen konnten daher das **Beersche** Gesetz an Stellen starker Absorption nur in Konzentrationsgebieten prüfen, wo eine Abweichung überhaupt nicht sehr wahrscheinlich war. Um bei Messungen an Lösungen eines Stoffes Freiheit in der Wahl des Spektralbereiches zu haben, wird es also unumgänglich nötig sein, Präzisionsgefässe sehr kleiner Schichtdicken zu verwenden.

Um nun trotzdem wenigstens eine Andeutung darüber zu erhalten, wie die Lichtabsorption in konzentrierteren Lösungen sich verhält, wurde versucht, Lösungen herzustellen, die das absorbierende System in einem Zustand enthalten, der dem in konzentrierter Lösung möglichst ähnlich ist, deren Extinktion aber bequem messbar ist. Dies scheint mit gewisser Annäherung ganz allgemein dadurch möglich zu sein, dass man einerseits vom absorbierenden Stoff zwar nur so wenig in die Lösung bringt, dass $E$ z. B. höchstens 1 bis 1·2 wird, dass man

---

[1]) Vgl. dagegen A. **Hantzsch**, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 344, Zeile 1—11 von oben (**1913**).

[2]) In einer Arbeit von V. **Henri**, Journ. de Phys. et le Radium **3**, 203 (1922) sind Gefässe so geringer Schichtdicke neuerdings erwähnt.

aber andererseits der Lösung einen anderen Stoff zusetzt, der möglichst grosse chemische Ähnlichkeit mit dem absorbierenden Stoff hat, bzw. eine Umgebung des absorbierenden Systems erzeugt, die der in der Lösung des reinen Stoffes möglichst ähnlich ist. Besonders scheint dies Verfahren bei Lösungen starker Elektrolyte plausibel, wenn man sich auf den Boden der modernen Ansichten über ihre Konstitution stellt. Hier wird z. B. in einer $NaNO_3$-Lösung der Zustand des $NO_3$-Ions (wo wir unter „Ion“ immer den eventuellen Hydratkomplex verstehen wollen) bei einem Wechsel der Salzkonzentration in erster Linie charakterisiert sein durch die Gruppierung der das $NO_3$-Ion umgebenden Kationen. Diese Gruppierung wird aber vermutlich sehr ähnlich sein, wenn nur die Gesamtkonzentration der *Na*-Ionen immer die gleiche ist. Es wird die Absorption des $NO_3$-Ions in einer konzentrierten $NaNO_3$-Lösung vergleichbar sein der Absorption in einer Lösung, die nur eine geringe Menge $NaNO_3$ enthält, aber bis zur gleichen Totalkonzentration ausserdem z. B. $NaCl$.

Man kann die ganze Erscheinung auch als einen Spezialfall der Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Lösungsmittel ansehen. Eine Salzlösung ist in allen Eigenschaften von reinem Wasser verschieden; in ihr wird auch ein absorbierender Stoff eine mehr oder weniger andere Absorption als in Wasser zeigen. $NaNO_3$ wird also in konzentrierter Nitratlösung anders absorbieren können als in Wasser und wir nehmen an, dass diese Änderung in konzentrierter $NaCl$-Lösung angenähert eine ähnliche sein wird. Eine genaue Übereinstimmung ist aus vielen Gründen nicht zu erwarten, immerhin konnte die Brauchbarkeit der vorgetragenen Ansicht von uns an $NaNO_3$ erwiesen werden.

In dieser Weise stellt sich also die Frage nach der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes bei Salzen als eng verknüpft dar mit der Frage nach der Abhängigkeit der Lichtabsorption von Salzzusätzen. Wir haben hierüber Messungen gemacht, die im experimentellen Teil wiedergegeben sind und die eine Reihe von verschiedenen Effekten ergeben haben.

III. Vor der Wiedergabe unserer Messungen soll ein Überblick über die in neuerer Zeit, d. h. etwa seit 1906[1]), erhaltenen Bestäti-

---

[1]) Die bis dahin vorliegenden Messungen sind vollständig dargestellt und ausführlich besprochen bei: H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie III, 109ff. (1905); G. Rudorf, Ahrens Samml. techn. Vortr. **9**, 1 (1904); G. Rudorf, Jahrb. f. Rad. u. Elektronik **3**, 422 (1906) und **4**, 380 (1907), sowie in den Arbeiten von Jones, Publ. Carnegie-Inst. Nr. 110, 130, 160, 210; Vaillant, Ann. de Chim. et de Phys. (7), **28**, 213 (1903).

gungen des Beerschen Gesetzes an Salzen gegeben werden. Hierbei sind alle die zahlreichen Aufnahmen mit der Hartley-Balyschen Methode als zu ungenau für eine quantitative Prüfung des Beerschen Gesetzes nicht aufgeführt. Sie sind besonders in den Arbeiten von Hartley, Baly, Hantzsch und in den ausgedehnten Untersuchungen von H. C. Jones und seinen zahlreichen Mitarbeitern enthalten. Auch die Resultate z. B. der Wintherschen fluorometrischen Methode[1] (wo die Einzelwerte um mehr als 10—15% schwanken), sind hier nicht herangezogen worden. Mit den quantitativen photographischen Methoden sind einzelne Prüfungen des Beerschen Gesetzes angestellt worden, aber auch hier wird nur selten eine genügende Genauigkeit erreicht. Zunächst führen wir daher unter 1. die Messungen an, die mit dem sehr reinen Licht von Spektrallinien, besonders der *Hg*-Linien im Sichtbaren, am König-Martensschen Spektralphotometer oder etwa gleichwertigen Apparaten ausgeführt wurden. Gegenüber der Reinheit von Spektrallinien scheint die Frage der Steilheit der Absorptionskurve von geringer Bedeutung zu sein. Spektrophotometrische Messungen, die bei $\lambda = 436\ m\mu$ an Pikraten ausgeführt wurden, deren Kurve dort ziemlich steil abfällt, bestätigen dies, indem auch dort das Beersche Gesetz innerhalb der Messungsfehler gültig gefunden wurde (siehe S. 348).

Unter 2. folgen dann Messungen in kontinuierlichem Licht mit dem König-Martensschen Spektrophotometer.

Tabellarische Übersicht über die neueren spektrophotometrischen Bestätigungen des Beerschen Gesetzes an Salzen.

| Absorbierender Komplex | $\lambda$ in $m\mu$ (Lichtquelle) | $\varepsilon$ (Fehler in %) | $C_{max}$ | $C_{min}$ | Autoren und Literaturzitat |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Im Licht von Spektrallinien. | | | | | |
| $Cu(NH_3)_x^{++}$ | 436 (*Hg*) | 1·025 ± 1·5 | 0·5 | 0·03125 | A. Hantzsch u. R. Robertson, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4328 (1908). |
| $Cu$(Pyridin)$_x^{++}$ | 546 (*Hg*) | 36·65 ± 2 | 0·5 | 0·005 | |
| | 576 (*Hg*) | 49·3 ± 1 | 0·5 | 0·01 | |
| | 546 (*Hg*) | 41·9 ± 1·8 | 0·2 | 0·01 | |
| $(CrO_4)^{--}$ in alkalischer Lösung | 436 (*Hg*) | 314 ± 1·2 | 0·02 | 0·0002 | A. Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 366 (1910). |
| $(PtCl_6)^{--}$ | 405 (*Hg*) | 130·5 ± 1 | 0·02 | 0·0002 | A. Hantzsch u. R. Clark, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1220 (1908). |
| | 436 (*Hg*) | 43·41 ± 1 | 0·02 | 0·0005 | |
| | 486 (*Hg*) | 30·8 ± 1 | 0·1 | 0·001 | |

[1] Chr. Winther, Zeitschr. f. wiss. Phot. **22**, 40 (1922).

| Absorbierender Komplex | λ in $m\mu$ (Lichtquelle) | ε (Fehler in %) | $c_{max}$ | $c_{min}$ | Autoren und Literaturzitat |
|---|---|---|---|---|---|
| $(PtCl_6)^{--}$ (in $Na_2PtCl_6$) | 436 (*Hg*) | 40·1 ± 1 | 0·1 | 0·004 | A. Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 364 (1910). |
| $Cu(H_2O)_{(x)}$ | 667·8 (*Hg*) | 3·78 ± 1 | 1·0 | 0·1 | A. Hantzsch u. K. Voigt, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 330 (1913). |
| Anion des Acetyloxindons in $H_2O$ (ohne *Li*-Salz) | 436 (*Hg*) | 387 ± 1 | 0·01 | 0·0002 | A. Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 336 (1913)[1]. |
| Anion des Oxindonkarbonsäureesters in $H_2O$ (ohne *Li*-Salz) | 436 (*Hg*) | 521 ± 1 | 0·02 | 0·0002 | (ebenso) |
| 2. In kontinuierlichem Licht; λ bedeutet den Schwerpunkt des optischen Spektralausschnittes. | | | | | |
| $Cu(H_2O)_x^{++}$ | 656 | 6·90 ± 0·5 | 0·4 | 0·05 | J. Hildebrand, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 349 (1908). |
| $Co(H_2O)_x^{++}$ | 535 | 6·87 ± 0·5 | 0·143 | 0·0216 | (ebenso) |
| $Cr(H_2O)_6^{++}$ | 626 ± 15 | 7·01 ± 2 | 1·0 | 0·004 | Niels Bjerrum, Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 140 (1909). |
| | 564 ± 11 | 13·1 ± 2 | 1·0 | 0·004 | |
| | 519 ± 8 | 6·55 ± 2 | 1·0 | 0·004 | |
| | 486 ± 6 | 3·28 ± 2·5 | 1·0 | 0·004 | |
| | 462 ± 8 | 4·32 ± 2 | 1·0 | 0·004 | |
| | 440 ± 14 | 8·82 ± 3 | 1·0 | 0·004 | |

Nicht in kurzem, tabellarischem Auszug lassen sich folgende Ergebnisse wiedergeben: $Cu(H_2O)_{(x)}$: Ch. Sc. Garret, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 1 (1913); F. A. Getman, Journ. Phys. Chem. **26**, 217, 317 (1922); Denier von der Gon, Arch. Néerl. Sc. ex. et nat. (III A), Bd. VII, 140 (1923). (Hiernach gilt das Beersche Gesetz nur in einem bestimmten Spektralbereich.) K. Schaum, Zeitschr. f. wiss. Phot. **22**, 148 (1923) gibt Werte für ε ohne Prüfung des Gesetzes.

$(MnO_4)$: A. Hagenbach und Percy, Helv. chim. Acta V, 454 (1922). Allerdings ist der hier geführte Beweis sehr wenig beweiskräftig. Die Verfasser mitteln die Werte aller für das Konzentrationsverhältnis 2 : 1 gefundenen Extinktionsverhältnisse und bekommen eine Zahl, die wenig von 2 abweicht. Hierbei sind, da es sich um sehr viele Wellenlängen handelt, zahlreiche sehr grosse systematische Abweichungen unbemerkt geblieben. Ebenso wird die wegen der grossen Steilheit der Kurven sehr verschiedene Zuverlässigkeit der einzelnen Messungen in keiner Weise in Rechnung gestellt.

Farbstoffsalze untersuchte H. Lunelund, Ofersigt of Finska Vet. Soc. Förhandlingar **59**, A, Nr. 21 (1916/17). (Brillant-Safranin, Tartrazin, Kristall-Ponceau C. R. M. P., Rose bengale M. P.); $\frac{c_{max}}{c_{min}} = \sim 4$.

[1]) In derselben Arbeit (loc. cit. S. 337) findet man die Extinktion von 9 bzw. 10 Salzen derselben beiden Säuren in Äthylalkohol bei 436 $m\mu$ zwischen $c = 0·01$ und 0·0002. Jedes Salz folgt dem Beerschen Gesetz, die Werte der einzelnen Salze weichen aber, zum Teil recht stark, voneinander ab.

*N*-Methylphenylacridoniumsalze bei den vier *Hg*-Linien in $H_2O$, $C_2H_5OH$ und $CHCl_3$ untersuchte ebenfalls A. Hantzsch. Das Beersche Gesetz findet sich bei geringerer Variation der Konzentration ($c_{max} = 0·02$) bestätigt [Ber. **42**, 83 (1909)].

Metalle in $NH_3$ und $NH_2CH_3$ seien erwähnt als Übergangssysteme zu Salzlösungen. Hier fanden G. E. Gibson und W. L. Argo, Phys. Rev. **7**, 33 (1916); Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1327 (1918) bei langen Wellen für *Na*, *K*, *Li*, *Mg*, *Ca*, in $NH_3$ bzw. für *Li*, *Na*, *K*, *Cs*, *Ca* in $NH_2 . CH_3$ in allerdings nicht sehr genauen Messungen das Gesetz bestätigt. —

## B. Photoelektrische Messungen.

### I. Methodisches.

Die photometrische Anordnung war die von v. Halban und Siedentopf[1] beschriebene ohne wesentliche Änderungen.

Als Lichtquelle diente eine *Hg*-Dampflampe von Heraeus, nachdem auch an einer neu gelieferten Amalgamlampe sich nach kurzem Gebrauch das Quarzrohr stark trübte. — Auch in dieser Untersuchung wurden im ganzen Spektralgebiet fast ausschliesslich Kaliumzellen (Günther und Tegetmeyer) verwendet. Diese Zellen — wie alle früher benutzten — waren, wie uns erst nachträglich bekannt wurde, nicht aus Uviolglas. Dies lässt die Möglichkeit der Ausdehnung der Methode ins weitere U.V. recht aussichtsreich erscheinen, sobald Zellen aus Uviolglas tatsächlich zur Verfügung stehen. Für die Behandlung der Zellen galt als Grundsatz, dass sie möglichst seltenen und möglichst gelinden Wechseln in der Belichtung und der Belastung ausgesetzt wurden. Der erste Punkt ist durch bereit gehaltene Schutzfilter passender Extinktion leicht zu bewerkstelligen; für den zweiten Punkt hat es sich als praktisch erwiesen, der Zelle, besonders wenn sie hochbelastet ist, keine grösseren Spannungsschritte als 2 Volt zuzumuten. Um dies leicht ausführen zu können, kann man den von der Zelle zum Akkumulator führenden Kontakt in zwei Leitungen gabeln, die durch einen hohen Widerstand verbunden sind. Man hat an beiden Leitungen Kontaktklammern, die im allgemeinen gleichzeitig auf demselben Akkumulatorstreifen sitzen. Will man die Spannung steigern, so nimmt man nur den einen Kontakt ab, um die neue Spannung damit abzugreifen, lässt aber den zweiten Kontakt ständig an der Spannung, so dass also nicht, wenn auch nur für kurze Zeit, die Spannung Null an der Zelle liegt. Mit Vorteil wurde auch von der Tatsache Gebrauch gemacht[2], dass man nach reichlicher Vorbelastung im Dunkeln den Zellen sehr hohe Spannungen zumuten kann. Allerdings kam es mehrmals vor, dass hoch vorbelastete Zellen ohne erkennbaren Grund plötzlich Glimmentladung zeigten. Man scheint es vermeiden zu müssen, plötzlich sehr starke Lichtintensitäten auf eine solche Zelle fallen zu lassen. So konnte z. B. bei den *Hg*-Linien von 254 $m\mu$ bis 334 $m\mu$ mit hochbelasteten Zellen längere Zeit ohne Störung gearbeitet werden. Liess man die starke Linie 366 $m\mu$ auf die Zelle fallen, so trat sofort Glimmentladung auf. Wahrscheinlich muss die Intensität der Linie vorwiegend für diesen Vorgang verantwortlich gemacht werden; denn es liess sich später die Störung regelmässig dadurch vermeiden, dass man ein entsprechend stark absorbierendes Objekt als Schutzfilter vorschaltete — eine Lösung (Pikrat oder Dinitrophenolat) oder die dickste Keilstelle. — Der Zeisssche Quarzmonochromator hat eine grosse Dispersion und das Licht der *Hg*-Linie erwies sich, wie schon aus den Ergebnissen früherer Arbeiten zu erwarten war[3], bei 1 mm Breite beider Spalte als

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 208 (1922).

[2]) E. Steinke, Zeitschr. f. Physik **11**, 215 (1922).

[3]) Siehe z. B. v. Halban und Siedentopf, Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 71 (1922).

genügend rein. Bei den zwei kurzwelligsten Linien 265 $m\mu$ und 254 $m\mu$ öffneten wir die Spalte bis auf 1·5 mm, um mehr Licht zu gewinnen; die hier stark ansteigende Dispersion des Quarzes berechtigt hierzu. Der rotierende Sektor war der gleiche wie früher. Dagegen setzten wir einen neuen, von der Ica hergestellten Graukeil ein, der heller und flacher war als die früher gebrauchten. Eine Eichung folgt in Tabelle 1:

Tabelle 1.

Keileichung.

| $\lambda$ | 254 | 265 | 280 | 289 | 297 | 303 | 313 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^2 \Delta$ | 5·886 | 5·423 | 4·154 | 3·891 | 3·275 | 4·055 | 3·938 |
| $\lambda$ | 334 | 366 | 405 | 436 | 496 | 546 | 579 |
| $10^2 \Delta$ | 3·431 | 2·947 | 2·523 | 2·354 | 2·255 | 2·527 | 2·693 |

Die Eichung wurde oft wiederholt; im ganzen konnten wir mit der Haltbarkeit der Keilschicht zufrieden sein, doch scheint sie sich besonders im Ultravioletten im Laufe längerer Zeiträume langsam zu verändern; die in dem Abschnitt „Messungen" angeführten Trogkorrekturen und Extinktionskoeffizienten sind immer mit solchen Werten von $\Delta$ berechnet, die möglichst kurz vor oder nach der Messung ermittelt waren, die also manchmal von denen der Tabelle 1 abweichen. Einmal war ein Keil unbrauchbar geworden, was aber auch schon durch sein trübes Aussehen kenntlich war. — Als Tröge wurden für Schichtdicken von 0·1—2 cm von Zeiss zur Verfügung gestellte Glasküvetten benutzt, auf deren Schliffflächen Quarzplatten mit Wachskolophonium aufgekittet wurden. Da die Tröge zu gründlichen Reinigungen oft auseinandergenommen werden mussten, war es notwendig, ihre Schichtdicke häufig neu zu bestimmen. Hierzu waren die Dicken der Verschlussquarzplatten in einem Zeissschen Dickenmesser des hiesigen physikalischen Instituts durchgemessen worden[1]).

Es handelt sich um Dicken etwa der Grösse 2 mm. Der Fehler einer Bestimmung kann zu höchstens etwa $^1/_4$% dieser Grösse geschätzt werden. Nach dem Kitten wurden die Gesamtdicken der Tröge von 0·1 und 0·25 cm Schichtdicken im selben Apparat, die der dickeren Tröge in einem guten Kaliber auf 0·01 mm genau gemessen. Der Einsatz der Tröge in eine feste Holzrinne erwies sich als genügend reproduzierbar[2]).

Die Art der Messung war die schon früher beschriebene, weshalb auch alle dort angestellten Erörterungen über die möglichen Fehler gültig bleiben[3]). Hier soll noch auf einige weitere Punkte aufmerksam gemacht werden. Über den Sektor sind damals nähere Angaben gemacht worden, woraus die Genauigkeit hervorgeht, mit der ein bestimmter Lichtdurchlass abgelesen werden kann. Eine weitere Frage ist die, wie der

---

[1]) Herrn Prof. E. Wagner sei auch an dieser Stelle für die Erlaubnis zur Benutzung des kostbaren Instrumentes gedankt.

[2]) Genauere Angaben über die Reproduzierbarkeit des Trogeinsatzes bei einer Anordnung mit gesteigerter Konzentrationsempfindlichkeit siehe die nachfolgende Arbeit.

[3]) Siehe v. Halban und Siedentopf, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 208 (1922); K. Siedentopf, Diss., Würzburg 1922.

Fehler der Extinktionsmessung abhängt vom Fehler der Sektorablesung. Ist $x$ die Ablesung am Sektor in Prozenten, so ist:

$$E = \log 100 - \log x = 2 - \log x; \quad \frac{dE}{E} = \frac{0{\cdot}434}{E} \cdot \frac{dx}{x}.$$

Da der konstante Ablesefehler $dx \cong 0{\cdot}2$, folgt für $\frac{dE}{E}$ ein Minimum, wenn $E \cdot x = (2 - \log x) \cdot x$ ein Maximum ist. Dies ist bei $E = 0{\cdot}434$ der Fall bei allen Anordnungen, wo der Fehler in $E$ durch eine Grösse bestimmt wird, die einer konstanten Differenz der Lichtstärke entspricht. Da $(E \cdot x)_{\max} = 16$, kann man bei einer Einzelmessung mit unserem Sektor einen Fehler in $E$ von $0{\cdot}54\,\%$ nicht ausschliessen. Für $x = 20$ ist $E \cdot x = 14$; für $x = 60$ ist $E \cdot x = 13{\cdot}3$. Jenseits dieser Werte sinkt $Ex$ rasch und man wird also am besten möglichst innerhalb dieses Bereiches bleiben. Arbeitet man mit dem Keil, so ist es besonders bei geringen Photostromstärken unbequem, grosse Keilverschiebungen vornehmen zu müssen; schon deswegen, weil die Verschiebung eine bestimmte Zeit in Anspruch nimmt. Dies könnte dadurch vermieden werden, dass man eine Serie abgestufter, gut definierter Extinktionen (Grauplatten) einschaltete. Auch könnte man hier, bei passender Wahl der Extinktionsstufen, einen noch helleren Keil benützen, ohne die Mikrometerschraube des Keils verlängern zu müssen.

Eine für genaue absolute Extinktionsmessungen wichtige Frage ist die nach der Wahl des Vergleichsobjektes [dessen Lichtdurchlass die Grösse $J_0$ der Formel (1) darstellt]. In früheren Arbeiten diente hierzu ein mit Lösungsmittel gefüllter Trog, der eine sehr nahe gleiche Schichtdicke hatte, wie der mit Lösung gefüllte; der Unterschied der Extinktion, den die Tröge zeigten, wenn beide mit Lösungsmittel gefüllt waren, wurde als „Trogkorrektur" in Rechnung gestellt[1]. Auf diese Weise umgeht man eine Messung der Eigenabsorption des Lösungsmittels. Doch lässt sich gegen diese Messmethode der Einwand erheben, dass wegen der verschiedenen Refraktion von Lösung und Lösungsmittel die inneren Reflexionsverluste in beiden Trögen nicht gleich sind, ein Effekt, der allerdings nur für besondere Fälle Störungen verursachen kann. Eine Überschlagsrechnung mit den einfachen Fresnelschen Formeln für nicht absorbierende Medien ergibt im Blau für einen mit Wasser gefüllten Quarztrog eine Extinktion durch innere Reflexion von $0{\cdot}004$ $(n_{\text{Quarz}} = 1{\cdot}55,\ n_{H_2O} = 1{\cdot}34)$. Steigt die Refraktion der Lösung mit der Konzentration, so ist dieser Reflexionsverlust im Trog mit der Lösung geringer; die Extinktion der Lösung erscheint also bei dem geschilderten Vergleichsverfahren zu gering, und zwar bis zu sehr konzentrierten Lösungen (im Fall unseres Beispiels bis $n_{\text{Lösung}} = 1{\cdot}8$). Jenseits dieser Grenze könnte der mit Lösung gefüllte Trog grössere innere Reflexionsverluste zeigen. Sieht man von so extremen Fällen ab, so kann es sich also ungünstigstenfalls um eine Korrektur handeln, die bei $E = 1$ die Grösse unserer Messungsfehler ben übersteigt, aber bei $E = 0{\cdot}1$ den recht bedeutenden Betrag von $4\,\%$ darstellt. Man muss bedenken, dass unsere Kenntnis über die Refraktion von Lösungen im Ultravioletten sehr spärlich und somit auch eine Abschätzung des Fehlers nicht möglich ist. Vorteilhaft wird man jedenfalls mit genügend grossen Extinktionen arbeiten. Will man ganz sicher gehen, dann bleibt allerdings — wenn man nicht die Unterlagen zur Berechnung der Korrektur besitzt — keine andere Möglichkeit als zwei mit Lösung gefüllte Tröge verschiedener Schichtdicke miteinander zu vergleichen (wobei die Trogkorrektur zu berücksichtigen ist!) und die Absorption des Lösungsmittels durch einen besonderen Versuch zu bestimmen, d. h. je nach ihrer relativen

[1]) Vgl. H. v. Halban und K. Siedentopf, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 208 (1922).

Grösse mit entsprechender Genauigkeit. Wir hielten es für richtig, zu untersuchen, ob für Nitrate im Ultravioletten der besprochene Effekt messbar ist und haben an Lösungen von $NaNO_3$ bei 303 m$\mu$ sorgfältige Messungen angestellt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 enthalten sind. Der Extinktionskoeffizient jeder der drei Lösungen wurde auf beide Arten bestimmt: zuerst nach der umständlichen, exakten Methode, dann nach der einfachen, bisher gebräuchlichen. Nachdem die Ergebnisse für jede Lösung innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen, haben wir alle unsere Messungen nach der einfachen Methode vorgenommen.

Tabelle 2.

| | Messverfahren | Trog-korrekt.[1] | Sektor-ablesung | Mittel | $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. $C_{NaNO_3} = 0{\cdot}05005$ | a) Vergleich: 20·119 mm Lösung gegen 0·907 mm Lösung | — 0·0384 | 19·81<br>19·87 | 19·84 | 6·907 |
| | b) Vergleich: 20·119 mm Lösung gegen etwa 20·1 mm Wasser | — 0·0240 | 19·01<br>19·19 | 19·10 | 6·903 |
| 2. $C_{NaNO_3} = 0{\cdot}1007$ | a) Vergleich: 10·033 mm Lösung gegen 0·907 mm Lösung | — 0·0092 | 22·73<br>22·65<br>22·67 | 22·68 | 6·911 |
| | b) Vergleich: 10·033 mm Lösung gegen etwa 10·0 mm Wasser | — | 19·99<br>20·02 | 20·01 | 6·918 |
| 3. $C_{NaNO_3} = 0{\cdot}1007$<br>$C_{KCl} = 2{\cdot}25$ | a) Vergleich: $NaNO_3$ 10·033 mm Lösung gegen 0·907 mm derselben Lösung | — 0·0136 | 25·93<br>25·91 | 25·92 | 6·234 |
| | b) Vergleich: $NaNO_3$ 10·033 mm Lösung gegen etwa 10·0 mm $KCl$-Lösung | — | 23·45<br>23·34<br>23·35 | 23·39 | 6·233 |

Handelt es sich bei der Frage der Reflexionsdifferenzen um einen Teil der Lichtbilanz, der experimentell und — sobald entsprechende Refraktionsmessungen vorliegen — auch theoretisch erfasst werden kann, so ist die Frage nach dem Lichtverlust durch optische Unreinheit der Lösungen, d. h. durch sichtbaren Staub bis zu ultramikroskopisch kleinen Teilchen, ein Punkt, dem stets eine gewisse Unsicherheit anhaften wird. Ewan[2]) hat schon vor vielen Jahren auf diese Fehlerquelle hingewiesen und man muss

[1]) Diese Grösse ist als Summe der optischen Verschiedenheit der Tröge und der Absorption des Lösungsmittels aufzufassen; die Korrektur ist in Einheiten der Extinktion gegeben.

[2]) Proc. Roy. Soc. **57**, 117—161 (1894).

ihm darin beipflichten, dass eine gründliche Filtration sehr nützlich sein kann. In erster Näherung handelt es sich um eine der Schichtdicke proportionale Extinktion; mit grossen Extinktionen und kleinen Schichtdicken zu arbeiten, ist also wohl die einfachste und wirksamste Art, diese Störung unter die Grösse der Messungsfehler herabzudrücken. Arbeitet man mit $E = 1$ und $d = 1$ cm, dann fällt der Effekt einer Trübung, die einem dekadischen Extinktionskoeffizienten $3 \cdot 10^{-3}$ entspricht, eben nicht mehr ins Gewicht und eine solche Trübung zeigt schon deutlichen Tyndalleffekt. Der Extinktionskoeffizient erfährt durch diese Störung immer eine scheinbare Vergrösserung, weil der gelöste Stoff Staub in die Lösungen mitbringen wird. Wenig Einfluss hat dieser Umstand auf Messungen an sehr salzreichen Lösungen, wie z. B. an Lösung 3 der Tabelle 2; hier ist die Vergleichslösung selbst konzentrierte Salzlösung (dort z. B. 2·25 norm. $KCl$); die absorbierende Lösung enthält praktisch ebensoviel Salz und da beide Lösungen aus derselben Urlösung hergestellt wurden, werden die mitgebrachten Verunreinigungen praktisch dieselben sein. Doch kann man vielleicht sagen, dass bei kleinen Extinktionskoeffizienten, besonders im Ultravioletten, diese Störung die gefährlichste Fehlerquelle genauer Absorptionsmessungen darstellen dürfte. Unsere konzentrierten Lösungen wurden stets durch gute und wenig fasernde Filter gegossen und ihre Konzentration wurde nachträglich bestimmt.

Ausser dieser Streuung durch Teilchen fremder Stoffe von verschiedenstem Dispersionsgrade muss man aber auch sowohl bei Gasen als bei Flüssigkeiten mit einer Eigenstreuung der reinen Stoffe rechnen, die, wie zahlreiche Arbeiten der letzten Jahre gezeigt haben, durch kein Reinigungsverfahren mehr vermindert wird. Die Theorie dieser Erscheinung lehrt, dass sie mit der Unsymmetrie der Moleküle zusammenhängt. Diese Streuung, mit der man also mindestens immer rechnen muss, ist nicht so klein, dass sie bei exakten Messungen mit grossen Schichtdicken nicht fühlbar würde; aus einer Arbeit von Martin[1]) ergeben sich als dekadische Extinktionskoeffizienten, z. B. bei 436 $m\mu$ für reinstes Wasser: $1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$, für reinstes Benzol: $1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$; für eine Extinktion $\sim 0{\cdot}1$ beträgt diese Schwächung also im ersten Fall bei 10 cm, im zweiten bei 1 cm bereits 1‰ der Extinktion. Hierzu ist zu sagen, dass diese Werte nach dem Ultravioletten zu stark ansteigen $\left(\text{theoretisch proportional } \frac{1}{\lambda^4}\right)$ und über diese Erscheinung bei Lösungen noch sehr wenig bekannt ist. Dies war der wesentliche Grund, warum wir uns mit Schichtdicken bis 10 cm begnügt haben.

Angaben über die Herkunft und Reinigung der Salze finden sich bei den einzelnen Messungen. In der Prüfung der Extinktion besassen wir ein äusserst empfindliches Kriterium für die Reinheit der verwendeten Stoffe. Die Übereinstimmung der mit besonderer Sorgfalt durchgeführten Kontrollen von Präparaten verschiedener Herkunft war der ausschlaggebende Punkt für die Wahl der benützten Salze. Ein Beispiel: Ein $NaNO_3$ aus einem Kahlbaumschen „zur Analyse"-Präparat durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Leitfähigkeitswasser erhalten, zeigte bei 303 $m\mu$ den Wert $\varepsilon = 6{\cdot}916$ ($c = 0{\cdot}1$); das Endprodukt der entsprechenden Reinigung eines Merckschen „pro analysi"-Präparats zeigte $\varepsilon = 6{\cdot}911$ und $\varepsilon = 6{\cdot}918$ ($c = 0{\cdot}1$). Diese Übereinstimmung ist zwar noch besser als man erwarten kann, grössere Abweichungen als 2‰ wurden aber nicht zugelassen.

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **26**, 476 (1922); dort ist die Extinktion als log nat $\frac{J_0}{J}$ definiert. Siehe hierzu die Arbeiten von R. Gans, Zeitschr. f. Physik **17**, 353 (1923); **22**, 44, 1924.

Hierdurch ist allerdings die Zahl der untersuchten Stoffe eine beschränkte geblieben und es sind vielleicht auch nicht viele andere geeignete, absorbierende Salze mit einfachen Mitteln bis zu einem solchen Grad optisch rein zu erhalten. Die **Konzentration** wurde bei verdünnten Urlösungen des absorbierenden Stoffes immer durch Einwägen bestimmt, nötigenfalls mittels einer Kuhlmannschen Mikrowage. Konzentrierte Lösungen (deren optische Trübung ihre Filtration nötig machte) wurden entweder nach geeigneten Verdünnungen spektrophotometrisch analysiert, oder es wurde der Gehalt der konzentrierten Lösung durch Abdunsten und Rückstandswägung bestimmt. Die Konzentration von Zusatzsalzen wurde nur auf etwa 1% genau gehalten, da die Effekte keine grössere Genauigkeit verlangen. Alle Messgefässe waren neu geeicht. Die angegebenen Konzentrationen sind Mole Salz (Atomgewichte der Deutschen Kommission 1922) in 1 Liter Lösung.

Wir arbeiteten bei Zimmertemperatur, deren mittlerer Wert 16° betrug (Erdgeschoss) und nur wenig schwankte; der Effekt der vorkommenden Schwankungen auf die molare Konzentration $c$ (und wahrscheinlich auch auf das Produkt $c \cdot \varepsilon$) liegt innerhalb unserer Fehlergrenzen.

Wägt man alles Gesagte über die möglichen Fehler ab, so wird man den Fehler der optischen Messung als sicher unter 0·3% abschätzen dürfen, wenn es sich um eine Sektormessung mit mehreren Ablesungen handelt. Bei Keilmessungen wird man diese Grösse auf 1 bis 2% erhöhen müssen, besonders im äussersten Ultraviolett, wo die Kleinheit der photoelektrischen Ströme die photometrische Messung erschwert und auch andere Fehlerquellen sich stärker bemerkbar machen können. Hiernach sind die im folgenden gegebenen Extinktionskoeffizienten zu beurteilen. Allerdings waren noch eine Reihe von Wiederholungen und Ergänzungen geplant; da sie aber wahrscheinlich erst nach längerer Zeit in Angriff genommen werden können, werden die Resultate vollständig wiedergegeben; eine spätere Revision einzelner Werte liegt im Bereiche des Möglichen, doch werden die Grundzüge unserer Ergebnisse hierdurch nicht berührt werden.

## II. Messungen.

a) Wir geben zunächst die Messungen wieder, durch die an verdünnten Lösungen die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes geprüft wurde.

$NaNO_3$; hergestellt aus Mercks pro analysi-Präparat durch mehrfaches Umkristallisieren aus Leitfähigkeitswasser.

Konzentration der konzentrierten Urlösung $c_0 = 2{\cdot}493$ norm. Die übrigen Konzentrationen wurden durch Pipettieren hergestellt.

Hierin einzureihen sind die in Tabelle 2 wiedergegebenen Messungen, die ergaben für:

$$c = 1{\cdot}007 \qquad \varepsilon = 6{\cdot}915$$
$$c = 0{\cdot}05005 \qquad \varepsilon = 6{\cdot}905,$$

also Werte, die sowohl unter sich, als mit den hier aufgeführten, vollständig übereinstimmen.

Dass der Wert für $c = 2{\cdot}01 \cdot 10^{-3}$ eine etwas grössere Abweichung zeigt, liegt an der geringeren Genauigkeit, die man bei Messungen von Extinktionskoeffizienten mit dem Keil in Kauf nehmen muss. Auch liegt

Tabelle 3.

$\lambda = 303\ m\mu$.

| $c$ | $d$ (in cm) | Trogkorr. in mm Keil-verschiebung ($\Delta = 0{\cdot}0406$) | Sektor ($S$) bzw. Keil ($K$). Der horizontale Strich bedeutet Neufüllung des Troges | $E$ | $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·4986 | 0·0908 | + 0·22 | $S$ 49·51 [1]<br>$S$ 49·77<br>$S$ 49·92<br>———<br>$S$ 49·93<br>———<br>$S$ 49·47<br>$S$ 49·52<br>———<br>$S$ 49·79<br>$S$ 49·62<br>$S$ 49·67<br>} M.-W. 49·69 | 0·3129 | 6·910 |
| 0·05005 | 2·012 | − 0·58 | $S$ 19·18<br>———<br>$S$ 18·98<br>} M.-W. 19·08 | 0·6962 | 6·913 |
| 0·002013 | 10·516 | − 0·19 | $K$ 3·82<br>$K$ 3·79<br>———<br>$K$ 3·81<br>} M.-W. 3·81 | 0·1470 | 6·944 |

die Abweichung in der Richtung, wie sie durch eventuellen Einfluss von zusätzlicher Streuung verursacht sein könnte. Für 303 $m\mu$ lag bisher keine quantitative Messung an Nitraten vor; für $KNO_3$ fand Glatzel[2]) den Wert 6 bei 302 $m\mu$. (Näheres siehe noch S. 342 f.).

Natriumpikrat; als Urlösung diente eine $1{\cdot}249 \cdot 10^{-2}$ norm. Pikrinsäurelösung. Die Pikrinsäure war ein schon recht reines Merck-sches Präparat „pro analysi", das durch dreimaliges Umkristallisieren aus Leitfähigkeitswasser gereinigt wurde. Das über $P_2O_5$ mehrere Tage getrocknete Präparat blieb nach nochmaliger Kristallisation optisch unverändert[3]). Die Salzlösungen wurden dadurch hergestellt, dass zu der konzentriertesten Lösung eine so reichlich bemessene Menge $NaOH$-Lösung zugefügt wurde, dass ein kleiner Laugenüberschuss vorhanden war.

1) Es zeigte sich, dass in dieser Gegend die Einstellung des Sektors öfters ungewöhnlich schwierig war, vielleicht wegen einer Unvollkommenheit der Mechanik; es wurden deshalb die Beobachtungen hier gehäuft.

2) Physik. Zeitschr. 2, 173 (1900).

3) Das Molekulargewicht des Präparats wurde durch Titration einer $^1/_{25}$ norm.-Lösung gegen $^1/_{20}$ norm. Barytlauge kontrolliert und stimmte innerhalb der Fehler der Titration mit dem theoretischen (229·05) überein.

Tabelle 4.
$\lambda = 405\ m\mu$.

| $c$ | $d$ | Trogkorr. in mm ($\Delta = 0{\cdot}0244$) | Sektor- ($S$) bzw. Keil- ($K$) Ablesung | | $E$ | $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $1{\cdot}004 \cdot 10^{-3}$ | 0·0907 | + 0·35 | $S$ 16·37<br>$S$ 16·28<br>$S$ 16·38<br>$S$ 16·34 | M.-W. 16·34 | 0·7952 | $8{\cdot}734 \cdot 10^3$ |
| $4{\cdot}982 \cdot 10^{-5}$ | 1·0045 | + 0·05 | $S$ 36·70<br>$S$ 36·64<br>$S$ 36·66<br>$S$ 36·43<br>$S$ 36·65 | M.-W. 36·62 | 0·4375 | $8{\cdot}744 \cdot 10^3$ |
| $5{\cdot}000 \cdot 10^{-6}$ | 2·0140 | − 0·06 | $K$ 3·69<br>$K$ 3·70<br>$K$ 3·69 | M.-W. 3·69 | 0·08884 | $8{\cdot}796 \cdot 10^3$ |

Hier gilt für die letzte Messung dasselbe wie bei der letzten $NaNO_3$-Messung. Vergleiche mit früheren Arbeiten sind nicht möglich, da keine quantitativen Messungen vorliegen.

*Na-α*-dinitrophenolat. Ein von Grübler bezogenes Präparat wurde durch Umkristallisieren aus abs. Alkohol, dann aus Leitfähigkeitswasser, bis zur optischen Konstanz gereinigt. Die Urlösung war $2{\cdot}043 \cdot 10^{-3}$ norm. Hier wurde beim Verdünnen ein entsprechender Überschuss an Lauge zugefügt, um Hydrolyse auszuschliessen.

Tabelle 5.
$\lambda = 405\ m\mu$.

| $c$ | $d$ | Trogkorr. in mm ($\Delta = 0{\cdot}0244$) | Sektorablesung | | $E$ | $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $3{\cdot}783 \cdot 10^{-4}$ | 0·0933 | — | 44·43<br>44·17<br>44·20<br>44·24 | M.-W. 44·26 | 0·3540 | $10{\cdot}03 \cdot 10^3$ |
| $8{\cdot}201 \cdot 10^{-5}$ | 1·0017 | − 0·07 | 14·83<br>14·82<br>14·82<br>15·00 | M.-W. 14·88 | 0·8256 | $10{\cdot}05 \cdot 10^3$ |
| $2{\cdot}432 \cdot 10^{-6}$ | 10·524 | + 0·11 | 55·76<br>55·98<br>55·69<br>55·85 | M.-W. 55·82 | 0·2559 | $9{\cdot}995 \cdot 10^3$ |

Das Salz ist mehrmals halb-quantitativ untersucht worden[1]. Die erhaltenen Werte passen innerhalb der Fehler der dort angewandten Methoden zu unserem Wert.

Diese Beispiele zeigen, dass man bei den drei untersuchten Salzen in genügender Verdünnung das Beersche Gesetz als streng gültig ansehen kann; und dass man also hier z. B. aus Extinktionsmessungen nach (1) mit der für Analysen nötigen Genauigkeit von wenigen Promille die Konzentration ermitteln kann. Um aber einen Überblick darüber zu erhalten, von welchen Konzentrationen an etwa merkliche Abweichungen zu erwarten sind, stellten wir zunächst Messungen der Absorption von Salzen in Salzlösungen an.

b) Messungen der Änderung der Lichtabsorption bei Zusatz einfacher Salze. Die hier verwendeten Präparate sind bei den Salzen, die als „absorbierende Stoffe" dienten, von der gleichen Reinheit wie die unter 2. angeführten. Als Zusatz wurden Präparate verwendet, die aus den besten käuflichen Salzen („Kahlbaum", Kahlbaum „Zur Analyse", Merck „pro analysi") durch Umkristallisation aus Leitfähigkeitswasser erhalten waren. Bei den Messungen wurde stets ein Trog mit der Lösung des absorbierenden plus zugesetzten Salzes verglichen mit einem sehr nahe gleich dicken Trog, der mit der Lösung des zugesetzten Salzes allein gefüllt war. Es fällt also die Eigenabsorption der zugesetzten Salze weg. Dies ist durchaus nicht ohne Belang, wenn wir auch als Zusätze nur die allereinfachsten anorganischen Salze wählten, denn die Absorption einfacher Chloride ist, wie aus der Arbeit von P. Branningan und A. Killen Macbeth[2] hervorgeht, im Ultraviolett messbar gross. Wir haben uns durch orientierende Messungen über die Grössenordnung einiger in Betracht kommender Extinktionskoeffizienten unterrichtet. Wir finden z. B. für:

$\lambda = 265$ m$\mu$ und 2·31 m $CaCl_2$ : $\varepsilon = 0{\cdot}0071$

$\lambda = 265$ m$\mu$ und 0·88 m $BaCl_2$ : $\varepsilon = 0{\cdot}040$; für $\lambda = 254$ m$\mu$, $\varepsilon = 0{\cdot}042$

$\lambda = 265$ m$\mu$ und 3·01 m $NaCl$ : $\varepsilon = 0{\cdot}0040$; für $\lambda = 254$ m$\mu$, $\varepsilon = 0{\cdot}0030$.

Die Genauigkeit dieser Werte ist deswegen nicht sehr hoch, weil wir hier bei sehr konzentrierten Lösungen erfahrungsgemäss mit verhältnismässig grossen Trübungen rechnen müssen und weil ausserdem bei diesen Messungen von grossen Schichtdicken Gebrauch gemacht wurde, so dass ein erheblicher Teil des Lichtverlustes auf Rechnung dieser optischen Unreinheiten der Lösungen kommen kann, besonders

[1] Th. Ewan, Proc. Roy. Soc. **57**, 136 (1894); A. Hantzsch, Ber. **39**, 1172 (1906).
[2] Journ. Chem. Soc. **109**, 1277 (1916).

da so weit im Ultravioletten gemessen wurde. Hierüber könnte nur eine Untersuchung Klarheit bringen, die die Beseitigung der angedeuteten Fehlerquellen in viel höherem Masse verwirklicht, als es von uns angestrebt wurde.

Schon bei den ersten Versuchen zeigte sich, dass die Effekte der Salzzusätze meistens die Versuchsfehler übersteigen und dass sie an verschiedenen Stellen verschieden gross waren, das heisst, dass nicht nur eine einfache „Verschiebung" einer Absorptionsbande eintritt, sondern eine Veränderung in der Form der Bande. Deshalb nahmen wir hier Messungen vor, die sich über den ganzen Bereich der Bande erstreckten. Messungen bei verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken führen wir nicht auf, da sie innerhalb der Versuchsfehler nur die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für die Lösung des absorbierenden Stoffes in der entsprechenden Salzlösung bestätigten.

Wir geben in den Tabellen nur die Mittelwerte aller Ablesungen vom Sektor bzw. Keil. Für jede Füllung wurden etwa 3 bis 4 Ablesungen gemacht; von jeder Lösung wurden 2 bis 3 Füllungen untersucht. Die Genauigkeit der Werte für $\varepsilon$ ist am grössten für die stärksten Linien des *Hg*-Bogens (436, 405, 366, 313, 303) und an flachen Stellen der Kurven; sie nimmt im äussersten Ultraviolett (254) ab, so dass hier manchmal Fehler von 1 bis 2% vorkommen können, besonders bei Keilmessungen.

## Nitrate mit Zusatz von Chloriden.

Als reine absorbierende Substanzen wurden $KNO_3$ und $Ba(NO_3)_2$ dargestellt, beide aus Merckschen „pro analysi"-Präparaten. Das reine $KNO_3$ zeigte bei 303 den Extinktionskoeffizienten 6·913, der mit dem des $NaNO_3$-Präparats vollständig übereinstimmt.

Wir geben in Tabelle 6 die Werte für $KNO_3$ im Wasser, dann für $KNO_3$ in verschiedenen Salzlösungen.

Tabelle 6.

1. $KNO_3$ in Wasser; $c = 0·04813$ m.

| $\lambda$ | $d$ in cm | Trogkorr. | Ablesung | $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|---|
| 334 | 10·524 | — | *K* 5·47 | 0·370 |
| 313 | 2·012 | +0·11 | *S* 31·24 | 5·261 |
| 303 | 2·012 | +0·17 | *S* 21·70 | 6·913 |
| 297 | 2·012 | +0·14 | *S* 24·48 | 6·360 |
| 289 | 2·012 | +0·17 | *S* 37·13 | 4·512 |
| 280 | 2·012 | +0·10 | *S* 49·72 | 3·177 |
| 265 | 10·524 | — | *S* 38·76 | 0·813 |
| 254 | 10·524 | — | *S* 40·85 | 0·768 |

2. $KNO_3$ ($c = 0{\cdot}04813$) in 3·2 norm. $NaCl$.

| λ | $d$ in cm | Trogkorr. | Ablesung | ε |
|---|---|---|---|---|
| 334 | 10·524 | — | $S$ 72·60 | 0·2746 |
| 313 | 2·012 | − 0·12 | $S$ 34·29 | 4·753 |
| 303 | 2·012 | − 0·14 | $S$ 22·65 | 6·606 |
| 297 | 2·012 | − 0·16 | $S$ 23·28 | 6·483 |
| 289 | 2·012 | − 0·17 | $S$ 33·20 | 4·877 |
| 280 | 2·012 | − 0·17 | $S$ 46·89 | 3·324 |
| 265 | 10·524 | — | $S$ 48·45 | 0·622 |
| 254 | 10·524 | — | $S$ 53·84 | 0·531 |

3. $KNO_3$($c = 0{\cdot}04814$) in 4·2 norm. $CaCl_2$, $d = 2{\cdot}0119$.

| λ | Trogkorr. | Ablesung | ε |
|---|---|---|---|
| 313 | — | $S$ 54·94 | 2·686 |
| 303 | − 0·04 | $S$ 26·15 | 5·999 |
| 297 | − 0·07 | $S$ 22·54 | 6·658 |
| 289 | − 0·08 | $S$ 25·35 | 6·122 |
| 280 | − 0·12 | $S$ 31·75 | 5·083 |

4. $KNO_3$($c = 0{\cdot}04804$) in 2·0 norm. $KCl$; $d = 2{\cdot}0119$.

| λ | Trogkorr. | Ablesung | ε |
|---|---|---|---|
| 313 | − 0·09 | $S$ 36·63 | 4·475 |
| 303 | − 0·10 | $S$ 24·69 | 6·244 [1] |
| 297 | − 0·13 | $S$ 26·93 | 5·869 |
| 289 | − 0·08 | $S$ 37·68 | 4·353 |

In Tabelle 7 folgen die Messungen mit $Ba(NO_3)_2$ als absorbierendem Stoff.

Tabelle 7.

1. $Ba(NO_3)_2$, $c = 0{\cdot}04803$ norm. gegen Wasser.

| λ | $d$ in cm | Trogkorr. | Ablesung | ε |
|---|---|---|---|---|
| 334 | 10·524 | + 0·15 | $K$ 6·05 | 0·411 |
| 313 | 2·0119 | − 0·02 | $S$ 32·52 | 5·040 |
| 303 | 2·0119 | − 0·03 | $S$ 21·62 | 6·871 |
| 297 | 2·0119 | − 0·04 | $S$ 23·57 | 6·482 |
| 289 | 2·0119 | − 0·05 | $S$ 33·93 | 4·838 |
| 280 | 2·0119 | − 0·07 | $S$ 47·46 | 3·320 |
| 265 | 10.524 | − 0·10 | $S$ 41·14 | 0·753 |
| 254 | 10·524 | − 0·10 | $S$ 45·84 | 0·658 |

[1]) Siehe hierzu den Wert = 6·233 in Tabelle 2 unter 3., der einer ziemlich ähnlich zusammengesetzten Lösung entspricht.

2. $Ba(NO_3)_2$, $c = 0.04803$ norm. in 3·01 norm. $NaCl$ gegen 3·01 norm. $NaCl$.

| λ | d in cm | Trogkorr. | Ablesung | ε |
|---|---|---|---|---|
| 334 | 10·524 | — | K 3·10 | 0·210 |
| 313 | 2·0119 | — | S 37·37 | 4·424 |
| 303 | 2·0119 | — | S 23·81 | 6·455 |
| 297 | 2·0119 | — | S 25·39 | 6·163 |
| 289 | 2·0119 | — | S 36·63 | 4·513 |
| 280 | 2·0119 | — | S 49·86 | 3·128 |
| 265 | 10·524 | — | S 54·18 | 0·527 |
| 254 | 10·524 | — | S 59·84 | 0·441 |

3. $Ba(NO_3)_2$, $c = 0.04803$ norm. in 4·62 norm. $CaCl_2$ gegen 4·62 norm. $CaCl_2$.

| λ | d in cm | Trogkorr. | Ablesung | ε |
|---|---|---|---|---|
| 334 | 10·524 | + 0·10 | K 1·61 | 0·116 |
| 313 | 2·0119 | — | S 52·88 | 2·864 |
| 303 | 2·0119 | — | S 26·52 | 5·967 |
| 297 | 2·0119 | — 0·14 | S 22·45 | 6·667 |
| 289 | 2·0119 | — 0·13 | S 27·94 | 5·679 |
| 280 | 2·0119 | — 0·17 | S 33·26 | 4·874 |
| 265 | 10·524 | — | S 63·58 | 0·389 |
| 254 | 10·524 | — | S 69·46 | 0·313 |

4. $Ba(NO_3)_2$, $c = 0.04803$ norm. in 1·78 norm. $BaCl_2$ gegen 1·78 norm. $BaCl_2$.

| λ | d in cm | Trogkorr. | Ablesung | ε |
|---|---|---|---|---|
| 334 | 10·524 | — 0·15 | K 2·26 | 0·1432 |
| 313 | 2·0119 | — | S 47·18 | 3·383 |
| 303 | 2·0119 | — | S 25·29 | 6·191 |
| 297 | 2·0119 | — | S 22·54 | 6·708 |
| 289 | 2·0119 | — | S 29·99 | 5·423 |
| 280 | 2·0119 | — | S 42·15 | 3·890 |
| 265 | 10·524 | — | K 0·94 | 0·101 |
| 254 | 10·524 | — | K 2·12 | 0·247 |

Diese Messungen ergeben ein sehr mannigfaltiges Bild. Die Nitratbande erleidet, wie man sieht, verschiedene Änderungen ihres feineren Baues. Sogar für die 0·05 norm. Lösungen von $KNO_3$ und $Ba(NO_3)_2$ zeigen sich systematische Unterschiede, die über unsere Fehler — zum Teil weit — hinausgehen. Der Umstand, dass sich bei $Ba(NO_3)_2$ Einflüsse angedeutet finden, wie sie das andere zweiwertige Ion $Ca^{++}$ auf

die Absorption von $NO_3$ ausübt, spricht zwar dafür, dass die Unterschiede reell sind; ebenso dass Winther[1]) in 0·1 norm. Lösungen von $KNO_3$ und $AgNO_3$ Unterschiede der Absorption mit einer weniger empfindlichen Methode feststellen konnte[2]); doch soll gerade dieser Punkt genau nachgeprüft werden. Auffällig sind die starken Verschiebungen in konz. $CaCl_2$-Lösungen: Das Maximum liegt nicht mehr bei 303 m$\mu$, sondern ist nach 297 m$\mu$ verlegt. Schliesslich erfordert die Tatsache Erwähnung, dass die Zusätze gleichioniger Salze von denen fremdioniger keine prinzipiell verschiedene Wirkung zu haben scheinen, wenn auch gerade hier noch Ergänzungen nötig sind. Sehr auffällig sind die Werte für 265 m$\mu$ und 254 m$\mu$ der letzten Lösung: sie widersprechen der von K. Schäfer vertretenen Auffassung vom Gleichgewicht zweier konstitutionell verschiedener Formen der $NO_3$-Gruppe. Die Werte sind $^1/_7$ bzw. $^1/_3$ der Extinktionen des reinen $Ba(NO_3)_2$. Nach Schäfer könnten sie entweder gleich denen des reinen Salzes sein, wenn nämlich die Dissoziation keinen Einfluss auf die Absorption hätte; oder sie müssten grösser sein, wenn nämlich eine Pseudoform des undissoziierten Salzes entstünde, die dort, wie der Ester, stärker absorbiert.

Mit älteren Messungen können Vergleiche insofern nicht angestellt werden, als entsprechende Versuche in Salzlösungen nicht vorliegen. Die Extinktionskoeffizienten, die in der besten bisher ausgeführten Arbeit über reines $KNO_3$ durch Winther (loc. cit.) gefunden wurden, zeigen gegen unsere in Tabelle 6 unter 1. angeführten Werte teilweise ziemlich grosse Unterschiede: sie sind etwa von der Grösse, wie die zwischen den Resultaten der beiden Methoden, die dort angewendet werden[3]). Dies kann folgende Übersicht zeigen:

---

[1]) Chr. Winther, loc. cit., S. 44.

[2]) Auch Hantzsch hat an Chromaten, Ferrocyaniden und Chloroplatinaten, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 326 (1913), mit dem König-Martens-Photometer messbare Differenzen bei wechselndem Kation erhalten.

[3]) Noch grössere Abweichungen von unseren Werten zeigen diejenigen von J. C. Ghosh und S. C. Bisvas [Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 97 (1924)]. Auffallend ist der viel zu kleine Wert den diese Autoren für $KNO_3$ bei 303 m$\mu$ finden: damit steht im Zusammenhang, dass das Absorptionsmaximum des $KNO_3$ bei Ghosh und Bisvas zwischen 300 und 290 m$\mu$ liegt (ihre Kurve hat im Maximum eine Lücke, schätzungsweise ergibt sich das Maximum ihrer Kurve bei 295 m$\mu$), während bei uns die Absorption von 303 m$\mu$ nach 297 m$\mu$ bereits deutlich abfällt. Für $NaNO_3$ finden Ghosh und Bisvas eine merklich andere Kurve als für $KNO_3$ und zwar ergibt sich aus ihrer Kurve für $NaNO_3$ die Lage des Maximums bei etwa 303 m$\mu$; während sich aus ihrer Kurve für $KNO_3$ bei 303 m$\mu$ der Wert 4·30 ergibt, müsste nach dem Verlauf ihrer Kurve für $NaNO_3$

| λ | $KNO_3$ | | | | $Ba(NO_3)_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ebert | Winther | | Ghosh u. Bisvas | Ebert | Ghosh u. Bisvas |
| | | Fluorom. | Photogr. | | | |
| 334 | 0·370 | — | 0·611 | — | 0·411 | — |
| 313 | 5·261 | 4·4 | 4·6 | 2·35 | 5·040 | 3·90 |
| 303 | 6·913 | — | — | 4·30 | 6·871 | — |
| 297 | 6·360 | — | 5·8 | — | 6·482 | — |
| 289 | 4·512 | — | 4·63 | 4·50 | 4·838 | 4·50 |
| 280 | 3·177 | 3·2 | 2·98 | 2·50 | 3·320 | 2·65 |
| 265 | 0·813 | 1·9 | 1·57 | 0·95 | 0·753 | 0·755 |
| 254 | 0·768 | 1·9 | 3·9 | 0·75 | 0·658 | 0·60 |

### *Na*-Pikrat mit Zusatz von Salzen[1]).

Hier wurden die Lösungen so hergestellt, dass aus der oben verwendeten $1{\cdot}004 \cdot 10^{-3}$ molar. Lösung stets mittels der gleichen Pipette je 5 ccm in den gleichen Kolben eingefüllt wurden; dann liess man die nötige Menge konzentrierte Salzlösung in den Kolben fliessen und füllte auf. Die zur Füllung des Vergleichstroges dienenden Lösungen wurden entsprechend hergestellt. Wir haben auch hier den ganzen Verlauf der starken Absorptionsbande abgetastet und je nach Bedarf mit dem Sektor oder Keil gemessen. Alle Messungen wurden mit der gleichen Konzentration des Pikrates $c = 4{\cdot}890 \cdot 10^{-5}$ und im gleichen Troge mit der Schichtdicke 1·0045 gemacht.

Tabelle 8.
1. In Wasser.

| λ | Trogkorr. | Ablesung | ε |
|---|---|---|---|
| 436 | +0·14 | *K* 8·53 | 4158 |
| 405 | +0·10 | *S* 37·45 | 8760 |
| 366 | +0·15 | *S* 23·70 | 12800 |
| 334 | +0·12 | *S* 29·01 | 11020 |
| 313 | +0·13 | *K* 7·36 | 7788 |

dessen Extinktionskoeffizient weit über 5 liegen! Nun wurde von uns, wie aus dem obigen (siehe S. 340) hervorgeht, die Indentität der Extinktionskoeffizienten des $KNO_3$ und $NaNO_3$ bei 303 mμ ausser Zweifel gestellt. Die Kurven von Ghosh und Bisvas sind also mit sehr grossen Fehlern behaftet. Qualitativ bestätigen sie den von uns gefundenen Unterschied zwischen $KNO_3$ und $Ba(NO_3)_2$. — Werte von ε für $KNO_3$ bei anderen als den von uns benützten Wellenlängen gibt Glatzel [Physik. Zeitschr. 2, 173 (1901)]; sie weichen von unseren Zahlen am stärksten bei den kleinsten Wellenlängen ab.

[1]) Siehe hierzu die spektrophotometrischen Ergänzungen S. 349, wo auch die Diskussion der Ergebnisse stattfindet.

2. In norm. *NaCl*.

| λ | Trogkorr. | Ablesung | ε |
|---|---|---|---|
| 436 | +0·03 | *K* 9·26 | 4454 |
| 405 | +0·06 | *S* 37·20 | 8780 |
| 366 | +0·05 | *S* 23·75 | 12750 |
| 334 | +0·04 | *S* 29·81 | 10800 |
| 313 | +0·06 | *K* 7·20 | 7652 |

3. In 2 norm. *NaCl*.

| λ | Trogkorr. | Ablesung | ε |
|---|---|---|---|
| 436 | +0·04 | *K* 10·13 | 4875 |
| 405 | +0·06 | *S* 35·95 | 9082 |
| 366 | +0·06 | *S* 24·19 | 12590 |
| 334 | +0·05 | *S* 31·02 | 10390 |
| 313 | +0·07 | *K* 6·95 | 7494 |

4. In norm. *KCl*.

| λ | Trogkorr. | Ablesung | ε |
|---|---|---|---|
| 436 | +0·02 | *K* 9·77 | 4695 |
| 405 | +0·05 | *S* 36·81 | 8870 |
| 366 | +0·06 | *S* 23·57 | 12820 |
| 334 | +0·04 | *S* 30·63 | 10500 |
| 313 | +0·04 | *K* 7·10 | 7580 |

5. In 2 norm. *KCl*.

| λ | Trogkorr. | Ablesung | ε |
|---|---|---|---|
| 436 | +0·04 | *K* 10·65 | 5126 |
| 405 | +0·05 | *S* 36·05 | 9042 |
| 366 | +0·05 | *S* 23·33 | 12900 |
| 334 | +0·05 | *S* 31·39 | 10290 |
| 313 | +0·06 | *K* 6·77 | 7387 |

*Na*-Dinitrophenolat mit Salzzusatz.

Hier wurde ähnlich wie eben gearbeitet. Die Konzentration des Phenolats war $c = 3{\cdot}795 \cdot 10^{-5}$. Die Schichtdicke war bei 436 m$\mu$ 2·0119 cm, bei den drei anderen Wellenlängen 1·0015 cm.

Tabelle 9.

1. In 0·025 *NaOH*.

| λ | Trogkorr. | Ablesung | ε |
|---|---|---|---|
| 436 | +0·11 | *S* 45·27 | 4542 |
| 405 | −0·15 | *S* 41·08 | 10070 |
| 366 | — | *S* 33·76 | 12410 |
| 334 | +0·01 | *S* 42·33 | 9831 |

2. In 0·025 $NaOH$ + 2·5 norm. $NaCl$.

| $\lambda$ | Trogkorr. | Ablesung | $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|
| 436 | + 0·17 | $S$ 39·20 | 5379 |
| 405 | — 1·12 | $S$ 41·41 | 9995 |
| 366 | — | $S$ 28·70 | 14270 |
| 334 | + 0·01 | $S$ 44·70 | 9208 |

3. In 0·025 $NaOH$ + 2·1 norm. $KCl$.

| $\lambda$ | Trogkorr. | Ablesung | $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|
| 436 | + 0·19 | $S$ 40·85 | 5151 |
| 405 | — 0·08 | $S$ 41·43 | 10020 |
| 366 | — | $S$ 27·68 | 14680 |
| 334 | + 0·01 | $S$ 44·48 | 9262 |

c) Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes für $NaNO_3$ in hoher Konzentration.

Sowohl aus den Messungen an $NaNO_3$ (3. der Tabelle 2), wie denen an $KNO_3$ (2. und 4. Tabelle 6) und an $Ba(NO_3)_2$ (2. Tabelle 7) geht hervor, dass bei hohen Konzentrationen für $\lambda = 303$ merkliche Abweichungen vom Beerschen Gesetz zu erwarten sind in dem Sinne, dass $\varepsilon$ abnimmt; wir nahmen daher mit besonderer Sorgfalt Messungen an einer etwa 1·25 norm. $NaNO_3$-Lösung aus demselben Präparat vor. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 10 vereinigt. Die Spalte „Ablesungen“ enthält die Mittelwerte aus vier unabhängigen Füllungen.

Tabelle 10.
$\lambda = 303$.

| $c$ | $d$ in cm | Korr. | Ablesungen | | $E$ | $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1·247 | 0·0908 | + 0·22 | 17·63<br>17·81<br>17·85<br>17·83 | M. W. 17·78 | 0·7592 | 6·708 |

Die Abweichung von dem in verdünnten Lösungen erhaltenen Wert (Mittel: 6·919) liegt in der erwarteten Richtung und übersteigt unsere Messungsfehler etwa ums zehnfache.

Es war beabsichtigt, ähnliche Messungen an anderen Nitraten zu machen; sie sollen sobald wie möglich nachgeholt werden. An der Realität des Effektes ist aber hier nicht zu zweifeln.

Das Ergebnis der im Abschnitt B enthaltenen Messungen ist allgemein das, dass der Zusatz einfacher Salze auf die Lichtabsorption gefärbter Ionen einen merklichen Einfluss haben kann, der in gewissen Fällen den Abweichungen des reinen Salzes vom Beerschen Gesetz entspricht. Wie oben schon erwähnt, ist die Erscheinung keine einfache, sondern scheint für verschiedene Stoffe individuelle Züge zu tragen. Es gibt wesentliche Vertikalverschiebungen von Banden (z. B. 4 in Tabelle 6), aber auch Horizontalverschiebungen (*Na*-dinitrophenolat). Dabei ist klar, dass die letzteren an steilen Stellen der Absorptionskurve verhältnismässig grosse Effekte im Werte von $\varepsilon$ hervorrufen können, während gleichzeitig an flachen Stellen die Effekte unmerklich klein sein können: in 2·5 norm. *NaCl* (Tabelle 9) bei 436 m$\mu$ die Änderung in $\varepsilon$ etwa 20%, bei 405 m$\mu$ ist sie kaum messbar klein. Immerhin bot sich hieraus ein Weg, den Effekt auch mit dem König-Martensschen Spektrophotometer im Sichtbaren zu studieren.

## C. Messungen mit dem König-Martensschen Spektrophotometer.

### I. Methodisches.

Aus den im Teil B IIb) wiedergegebenen Messungen an *Na*-Pikrat geht hervor, dass die Absorption des Pikrations bei 436 m$\mu$ durch Salzzusatz in verhältnismässig starker Weise beeinflusst wird. Alle Messungen des folgenden Teils C sind bei dieser Wellenlänge vorgenommen. Über die optische Messung selbst sind nähere Ausführungen nicht nötig. Wir geben im folgenden stets die einzelnen gemessenen Extinktionen an, die zu jedem angeführten Extinktionskoeffizienten gehören. Sie sind wesentlich für die Beurteilung der Genauigkeit der Resultate. Dass eine Häufung von Beobachtungen diese sehr erhöht, zeigt die überraschende Übereinstimmung des Mittelwertes aller spektrophotometrischen Messungen[1]) für $\varepsilon_{436}$ in Wasser mit dem photoelektrisch gewonnenen Werte (siehe unten). Bei einzelnen Messungen kommen grössere Fehler vor, die aber etwa 2% nicht übersteigen.

Dass eine *Na*-Pikratlösung sehr beständig ist, wurde ausdrücklich geprüft und nachgewiesen. Es folgen zunächst Bestimmungen an einer wässerigen Lösung, dann an einer methylalkoholischen.

Tabelle 11.

a) Messungen an einer wässerigen Lösung bei 436 m$\mu$.

| | $c = 9{\cdot}891 \cdot 10^{-5}$. $d = 2$ cm. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Winkel | | Extinktion | $\varepsilon$ |
| Frisch . . . . . . . | 71·9<br>71·75 | 24·3<br>24·25 | 0·8309<br>0·8282 | 4195 |
| Nach 48 Std. im Dunkeln | 71·4<br>71·35 | 24·4<br>23·95 | 0·8163<br>0·8241 | 4148 |

[1]) Diese Messungen liegen nicht nur zeitlich auseinander, sondern sind auch mit verschiedenen Präparaten ausgeführt.

b) Messungen an einer methylalkoholischen Lösung.

| | 1. $c = 5{\cdot}671 \cdot 10^{-5}$; $d = 5$ cm | | | | 2. $c = 1{\cdot}416 \cdot 10^{-4}$; $d = 2$ cm | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Winkel | | Extinktion | $\varepsilon$ | Winkel | | Extinktion | $\varepsilon$ |
| Frisch . . . . | 73·7 | 22·8 | 0·9083 | 3203 | 74·2 | 23·2 | 0·9162 | 3236 |
| Nach 48 Std. im Dunkeln . . . | 73·6 | 23·0 | 0·9033 | 3185 | 74·1 | 23·0 | 0·9175 | 3232 |

Ausserdem wurde festgestellt, dass sich die Extinktion einer dem vollen Licht der *Hg*-Lampe (hinter Glas) 4 Stunden lang ausgesetzten Lösung von 0·9354 auf 0·9500 änderte; dieser Betrag liegt noch im Bereich der möglichen Fehler.

Diese Feststellungen erlaubten eine bequeme Arbeitsweise, indem man eine grössere Menge einer Stammlösung bereiten konnte und aus ihr durch geeignete Verdünnung unter gleichzeitigem Zusatz von konzentrierter Salzlösung die zu untersuchende Lösung herstellte.

Die verwandte Pikrinsäure war ein sehr reines Präparat unbekannter Herkunft; sie wurde durch Titration als rein befunden. Alle Salze waren gereinigte Kahlbaumsche, Mercksche und de Häensche Präparate.

## II. Messungen in Wasser.

Zunächst wurde $\varepsilon$ für sehr verdünnte *Na*-Salzlösung bestimmt, wobei gleichzeitig das Beersche Gesetz geprüft und die Reinheit des Präparates bestätigt wurde.

Tabelle 12.

| $c$ | $d$ | $E$ | $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|
| $2{\cdot}457 \cdot 10^{-3}$ | 0·1 | 1·0015<br>1·0023 | 4078 |
| $9{\cdot}891 \cdot 10^{-5}$ | 2 | 0·8309<br>0·8282 | 4195 |
| $9{\cdot}891 \cdot 10^{-5}$ | 2 | 0·8163<br>0·8241 | 4148 |
| $7{\cdot}971 \cdot 10^{-6}$ | 25 | 0·8339<br>0·8452 | 4214 |

Mittelwert: 4156 (photoelektrisch gefunden 4158).

Die Übereinstimmung dieses Mittelwerts mit dem photoelektrisch gefundenen ist ein Zeichen für die Überlegenheit der letzteren Methode, die mit einer Messung einen Wert gleichen Gewichts liefert, wie es etwa vier spektrophotometrischen Messungen zusammen zukommt.

Tabelle 13 vereinigt die Messungen an einer Anzahl Lösungen von *Na*-Pikrat, denen anorganische Salze zugesetzt wurden; die Spalte $\Delta\varepsilon$ enthält die prozentische Änderung des Extinktionskoeffizienten[1]).

[1]) Im Vergleichsgefäss wurde auch hier vorsichtshalber stets die entsprechende Salzlösung verwendet.

Tabelle 13.

Bei allen Messungen war: $C_{\text{Pikr.}} = 9{\cdot}891 \cdot 10^{-5}$; $d = 2$ cm; $\lambda = 436$ m$\mu$.

| Salze | mol. Konzentration | $E$ | $\varepsilon$ | $\Delta\varepsilon$ |
|---|---|---|---|---|
| $NaCl$ | 1 | 0·8883<br>0·8898 | 4490 | + 8 |
| | 2 | 0·9754<br>0·9806 | 4938 | + 19 |
| $KCl$ | 1 | 0·9499<br>0·9414 | 4773 | + 15 |
| | 2 | 1·0501<br>1·0420 | 5280 | + 27 |
| $NaBr$ | 1 | 0·9556 | 4830 | + 16 |
| | 2 | 1·0516<br>1·0445 | 5293 | + 27 |
| $KBr$ | 1 | 0·9609<br>0·9567 | 4845 | + 16·5 |
| | 2 | 1·0703<br>1·0822 | 5432 | + 30·5 |
| $NaNO_3$ | 1 | 0·9543<br>0·9506 | 4803 | + 15·5 |
| | 2 | 1·0414<br>1·0319 | 5238 | + 26 |
| | 4 | 1·1992<br>1·1954 | 6043 | + 45 |
| | 6 | 1·2986<br>1·3025 | 6565 | + 58 |
| $KNO_3$ | 1 | 0·9573<br>0·9603 | 4840 | + 16·5 |
| | 2 | 1·0839<br>1·0911 | 5493 | + 32 |
| $La(NO_3)_3$ | 0·75 | 0·7842<br>0·7949 | 3983 | — 4·2 |
| | 1·5 | 0·7748<br>0·7652 | 3884 | — 6·5 |
| $CaCl_2$ | 0·5 | 0·8796<br>0·8908 | 4470 | + 5·1 |
| | 1 | 0·9992<br>0·9946 | 5030 | + 21 |
| | 1·5 | 1·0654<br>1·0769<br>1·0736 | 5389 | + 30 |
| | 3 | 1·3027<br>1·2971 | 6563 | + 58 |
| $BaCl_2$ | 0·5 | 0·9844<br>0·9935 | 4988 | + 20 |
| | 1 | 1·1216<br>1·1146 | 5645 | + 35·6 |
| $LiNO_3$[1] | 1 | 1·0838<br>1·0811 | 4193 | — |

[1] Hier war $C_{\text{Pikr.}} = 1{\cdot}290 \cdot 10^{-4}$.

Der Vergleich der Wirkung der beiden ersten Salze mit den entsprechenden photoelektrisch gefundenen Zahlen zeigt nur Unterschiede von 1—3%, die bei dem mehr orientierenden Charakter der Messungen und dem grösseren Fehler der spektrophotometrischen Messungen durchaus erklärlich sind.

Die Salze des Typs *KCl* zeigen — mit Ausnahme von *NaCl* und $LiNO_3$ — eine im ganzen untereinander recht ähnliche Wirkung. Sehr grosse Änderungen ruft $BaCl_2$ hervor. $LiNO_3$ zeigt bis 1 norm. Lösung praktisch keinen Effekt[1]), während $La(NO_3)_3$ allein eine Verminderung zeigt. $\Delta\varepsilon$ ist in allen Fällen kleiner, als einer Proportionalität zu *c* entspräche. Doch sind die Farbverstärkungen in den konzentriertesten Lösungen sehr beträchtlich. Auch hier lässt sich zwischen ionengleichen und ionenfremden Zusätzen kein wesentlicher Unterschied feststellen, (z. B. *NaBr*—*KBr*, $NaNO_3$ —$KNO_3$).

Einfache Ergebnisse sind jedenfalls auch bei einer eingehenderen Erforschung nicht zu erwarten. Sie müssten in grösserem Spektralbereich vorgenommen werden und auch den ultravioletten Teil mit umfassen.

### III. Messungen in Methylalkohol.

Der Methylalkohol war nach Bjerrum und Zechmeister mit *Mg* entwässert und enthielt höchstens 0·002% Wasser; spezifische Leitfähigkeit $\sim 1{\cdot}10^{-6}$.

Auch hier wurde zunächst $\varepsilon_{436}$ für *Na*-Pikrat bei verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken bestimmt.

Tabelle 14.

| $c$ | $d$ | $E$ | $\varepsilon$ | |
|---|---|---|---|---|
| $3{\cdot}288\cdot10^{-3}$ | 0·1 | 1·0785<br>1·0745 | 3271 | Mittelwert 3233 |
| $1{\cdot}416\cdot10^{-4}$ | 2 | 0·9162<br>0·9175 | 3209 | |
| $5{\cdot}671\cdot10^{-5}$ | 5 | 0·9083<br>0·9033 | 3215 | |
| $1{\cdot}328\cdot10^{-5}$ | 25 | 1·1099<br>1·0955<br>1·0944 | 3238 | |

[1]) Die in vielen anderen Eigenschaften von Salzlösungen hervortretende Reihe *Li*, *Na*, *K* ist auch in diesen Zahlen zu erkennen.

Um den Einfluss gelöster Elektrolyte zu studieren, wurden zwei verhältnismässig leicht lösliche Salze benutzt: *NaBr*, ein sorgfältig gereinigtes und scharf getrocknetes Präparat; und *Na*-Methylat, das durch Auflösung von *Na*-Metall in Methylalkohol dargestellt wurde.

Tabelle 15.

| Pikrat | Zusatz | Konzentration | $E$ | $\varepsilon$ | $\Delta\varepsilon$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *Na*-Pikrat $c = 7{\cdot}08 \cdot 10^{-5}$; $d = 2$ cm | $NaOCH_3$ | 0·5 mol. | 0·6966<br>0·6966<br>0·6911<br>―――<br>0·7029<br>0·7109 | 4894 | +51 |
| *Na*-Pikrat $c = 2{\cdot}012 \cdot 10^{-4}$; $d = 1$ cm | *NaBr* | 0·5 mol. | 0·9117<br>0·9048 | 4514 | +39 |

Diese Erhöhung ist ausserordentlich viel höher als alle ähnlichen in Wasser beobachteten. Sie bedeutet, dass, wenn die Verhältnisse ähnlich liegen wie bei $NaNO_3$, man an *Na*-Pikrat fast erwarten könnte, mit der photoelektrischen Anordnung Anzeichen für die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes festzustellen.

Um zu prüfen, ob diese Erscheinung an den Elektrolytcharakter des Zusatzes geknüpft ist, wurden schliesslich noch orientierende Messungen mit Zusatz von Nichtelektrolyten ausgeführt. Die Stoffe wurden rektifiziert und genügend getrocknet.

Tabelle 16.

| $C_{\text{Pikr.}}$ | Zusatz | $C_{\text{Zusatz}}$ | $E$ | $\varepsilon$ | $\Delta\varepsilon$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $1{\cdot}324 \cdot 10^{-4}$ $d = 2$ cm | Hexan | 1 mol. | 0·8655<br>0·8582 | 3217 | — |
| | Glycerin | 1 mol. | 0·8633<br>0·8672 | 3267 | — |
| | Dimethyl-oxalester | 0·5 mol. | 0·7719<br>0·7609 | 2897 | −10·4 |
| | Wasser | 0·5 mol. | 0·8844<br>0·8783 | 3330 | + 2 |
| | | 2·0 mol. | 0·9454<br>0·9385 | 3560 | +10·1 |
| | | 10·0 mol. | 1·0749<br>1·0648 | 4030 | +26 |
| | | 25·0 mol. | 1·1801<br>1·1809 | 4465 | +40 |

Die Ergebnisse scheinen die Annahme zu bestätigen, dass es sich in den in Tabelle 15 niedergelegten Fällen um eine typische Salzwirkung handelt, worüber in der Diskussion mehr zu sagen sein wird. Die Tatsache, dass eine Mischung von zwei Lösungsmitteln keine einfache Abhängigkeit des $\varepsilon$ von der Mischungskonzentration zeigt (bei 25 mol. Wasser ist $\varepsilon$ grösser als in reinem Wasser) wurde bereits von W. M. Fischer[1]) beobachtet, und zwar für Dinitrophenolnatrium und Nitrophenolnatrium in Äthylalkohol-Wassermischungen.

## D. Praktische und theoretische Bedeutung der Ergebnisse.

Das Ergebnis der in Teil B und C wiedergegebenen Messungen kann dahin zusammengefasst werden, a) dass in wässerigen Lösungen einiger Salze im Bereich sehr geringer absoluter Werte der Konzentrationen das Beersche Gesetz mit grösster Sicherheit bestätigt werden konnte; b) dass aber schon im Bereich mässig verdünnter Lösungen merkliche individuelle Abweichungen auftreten können und c) dass die Zugabe einfacher Salze einen sehr grossen Einfluss auf den Wert des Extinktionskoeffizienten haben kann.

Über die praktische Bedeutung dieser Befunde ist zunächst allgemein zu sagen, dass sie zu grösserer Vorsicht mahnen bei der Beurteilung spektrophotometrischer und kolorimetrischer Konzentrationsbestimmungen, besonders, wenn es sich nicht mehr um sehr verdünnte Lösungen handelt. Wichtig erscheint die Berücksichtigung des Punktes c) bei der Analyse des „Salzfehlers“ der Indikatoren. Man muss sich jetzt klar darüber sein, dass die in der Praxis vorkommenden Salzkonzentrationen sehr wohl die Farbe der vollständig umgewandelten Indikatorform beeinflussen können[2]), besonders in Alkoholen. Der Salzfehler entsteht also im allgemeinen aus zwei Ursachen: erstens durch die hier behandelte Erscheinung; zweitens durch den gleichgewichtsverschiebenden Einfluss des Salzes[3]). Oft scheint — besonders nach den Ergebnissen der eben zitierten Brönstedschen Arbeit — der zweite Einfluss weit zu überwiegen. Dass es aber bei den von Michaelis und Gyemant[4]) zur $P_H$-Messung empfohlenen Nitrophenolen nicht so ist, geht aus unserem Material hervor. Eine saubere

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 598 (1916).

2) Siehe dagegen bei N. Bjerrum, Sammlung techn. u. chem. techn. Vorträge 1915, S. 37, die früher allgemein angenommene entgegengesetzte Ansicht.

3) Hierzu siehe z. B. J. N. Brönsted, Journ. Chem. Soc. **119**, 574 (1921).

4) Biochem. Zeitschr. **109**, 187 (1920).

Trennung dieser Einflüsse muss von der weiteren quantitativen Ausarbeitung dieses auch für zahlreiche Anwendungen in Nachbargebieten wichtigen Problems erwartet werden. Am einfachsten ist dies dadurch zu erreichen, dass man die Empfindlichkeit der Indikatorfarbe gegen Zusätze in grossem Spektralbereich prüft und zur $P_H$-Messung möglichst unempfindliche Stellen auswählt, bei Dinitrophenol z. B. 405 m$\mu$, wo noch 2·5 norm. *NaCl* ohne Wirkung ist.

Neben dieser Bedeutung für die Kritik von optischen Konzentrationsbestimmungen scheint aber noch in mehrfacher Richtung die Erscheinung praktisches Interesse zu haben. Man kann z. B. daran denken, die Empfindlichkeit von Farbenreaktionen zu erhöhen durch Zugabe von Salz; vielleicht liegt z. B. der Erhöhung der Empfindlichkeit der Eisenrhodanreaktion durch reichlich überschüssigen Rhodanidzusatz[1]) z. T. ein ähnlicher Effekt zugrunde. Ausserdem ist es, allerdings nur mit Hilfe einer empfindlichen Anordnung, wie z. B. der unsrigen, möglich, indirekt aus der Verschiebung des $\varepsilon$ eines in sehr kleiner Eigenkonzentration anwesenden gefärbten „Indikatorsalzes" auf die Konzentration eines Zusatzsalzes zu schliessen. Man könnte, wenn die Extinktion der Lösung etwa Eins ist, bei 436 m$\mu$ mit *Na*-Pikrat als Indikator die *KCl*-Konzentration einer wässerigen 0·05 norm. *KCl*-Lösung auf 10% bestimmen; für *NaBr* in Methylalkohol würde in vergleichbaren Verhältnissen der Fehler 1%, d. h. ein Konzentrationsunterschied von $5 \cdot 10^{-4}$ des Zusatzsalzes *NaBr* wäre mit unserer Apparatur noch sicher bemerkbar, wobei die methodischen Möglichkeiten in ihrer gegenwärtigen Form noch nicht voll ausgenützt sind (siehe die folgende Arbeit). Dabei ist es natürlich sehr wahrscheinlich, dass es noch viel geeignetere Stoffe als gerade Pikrate für diese Zwecke gibt. Es wäre sicher lohnend, so leicht optisch variable Ionen zu verwenden, wie z. B. Eosin oder Fluoreszeinionen, die nach Söderborg[2]) vom Beerschen Gesetz in sehr starkem Masse abweichen und deren Deformierbarkeit durch *Ag*-Ionen Fajans und Hassel[3]) zu einem für Titrationen geeigneten Farbenumschlag ausgenützt haben. Ähnliche Proben könnten auch zur Beurteilung z. B. des Wassergehaltes von Alkoholen usw. brauchbar werden. —

Über die theoretische Deutung der Resultate ist zu sagen, dass sie von der einfachen chemischen Theorie wohl kaum in befriedigender Weise geleistet werden kann, und jedenfalls viel ungezwungener im

---

1) R. Willstätter, Ber. chem. Ges. **53**, 1152 (1920).
2) Ann. d. Physik **41**, 381 (1913).
3) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 495 (1923).

Sinne der von Fajans[1]) allgemein formulierten Deformationstheorie erfolgt. Unsere Möglichkeiten tieferen atomistischen, modellmässigen Verstehens für den Vorgang der Lichtabsorption sind noch sehr beschränkt und so scheint es einstweilen angebracht, die Erscheinungen einem genügend umfassenden Begriff unterzuordnen. Die weitere Vermehrung quantitativen Materials wird dann eine rationelle Untergliederung der Erscheinungen ermöglichen.

Die Erscheinung der Lichtabsorption kann hiernach verhältnismässig empfindlich sein gegen äussere Einflüsse, von denen wir den Einfluss der Salzkonzentration studiert haben. Dies ist aber ein Einfluss, der unseren theoretischen Vorstellungen durch die neueren Forschungen über die Lösungen der starken Elektrolyte sehr viel anschaulicher geworden ist, und damit den ersten Teil des allgemeinen Problems der Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Lösungsmittel darstellt, der einer atomistischen Deutung fähig zu sein scheint. K. F. Herzfeld[2]) hat gezeigt, dass die Verbreiterung der bei tiefer Temperatur sehr scharfen Absorptionsbanden seltener Erdsalze mit steigender Temperatur sich gut begreifen lässt durch die stärkere Annäherung der im Kristallgitter schwingenden Ionen, wodurch die elektrostatischen Wirkungen zwischen diesen Ionen stärker werden und eine Art Starkeffekt ausgeübt wird. Dieselbe Erscheinung der Verwischung von Absorptionsbanden seltener Erden hat H. C. Jones[3]) bei Steigerung der Konzentration von Lösungen[4]) gefunden und quantitativ untersucht und es scheint hier — anstatt irgendwelche hypothetischen Gleichgewichte zu postulieren — wohl einfacher, qualitativ auch die mit steigender Konzentration steigenden elektrostatischen Kräfte zwischen den gelösten Ionen für den interessanten Vorgang verantwortlich zu machen. Dies liegt um so näher, als man jetzt aus der grundlegenden Arbeit von Debye und Hückel[5]) ziemlich genaue Anhaltspunkte über die enormen Feldstärken hat, die in Ionenlösungen herrschen, und die gerade bei den dreiwertigen Ionen der seltenen Erden besonders gross sein müssen.

---

[1]) Die Naturwissenschaften **11**, 165 (1923).

[2]) Physik. Zeitschr. **22**, 544 (1921).

[3]) Physik. Zeitschr. **13**, 649 (1912).

[4]) Qualitative Beobachtungen ähnlicher Natur liegen zahlreiche vor, doch scheint es nicht möglich über ihre Genauigkeit ein sicheres Urteil zu fällen, bevor sie exakt nachgeprüft sind. Immerhin sei auf die Ähnlichkeit der Kurven bei Söderborg, loc. cit. mit den Jonesschen verwiesen.

[5]) Physik. Zeitschr. **24**, 185 (1923).

Jedenfalls darf man sagen, dass bis heute kein Grund gegen das Vorhandensein dieser Kräfte angeführt werden kann; und es ist auch nicht zu leugnen, dass sie die optische Absorption von Ionen beeinflussen können. Ein Grund für diese Auffassung scheinen unsere Salzversuche in Methylalkohol, denn hier müssen die elektrostatischen Wirkungen stärker sein als im Wasser (wegen der geringeren Dielektrizitätskonstante), und diese Erklärung für den besonders grossen Einfluss der in $CH_3OH$ gelösten Elektrolyte auf die Absorption des Pikrates scheint die einfachste zu sein.

Um eine Abgrenzung der Zweckmässigkeit dieser Auffassung vorzunehmen, sind zahlreiche systematische Versuche möglich und nötig, die jetzt planmässiger angestellt werden können als früher, da man sicherere Anhaltspunkte über die individuellen elektrostatischen Eigenschaften der Ionen hat. Die Effekte sind im Vergleich zu solchen, an denen Fajans z. B. seine Deformationsanschauung entwickelte, schwach; diese letzteren sind ja Vorgänge, die der Bildung chemischer Komplexe entsprechen dürften, also in Werners Terminologie Reaktionen in erster Sphäre: Bildung von *Ag*- oder *Hg*-Komplexen oder die Bildung des $Cu^{++}$-Hydratkomplexes (Fajans, loc. cit., S. 166). Die Erscheinungen, die wir untersuchten, verhalten sich dazu, etwa wie Reaktionen in zweiter Sphäre, die im wesentlichen durch die feineren Verschiedenheiten der elektrostatischen, wechselseitigen Wirkungen der — als selbständige Moleküle zu denkenden — Ionen aufzufassen sind. Deutlich wird das vielleicht am Beispiel der Chromate: bei *Ag*-Chromat einerseits, dessen Farbe sprunghaft von der der Alkalichromate verschieden ist — hat die „Deformation" grundlegende Eigenschaften, Farbe, Löslichkeit usw. stark verändert; die Alkalichromate andererseits untereinander zeigen auch Unterschiede[1]), doch von anderer Grössenordnung, die im wesentlichen die feinere elektrostatische Charakteristik der Kationen bedingt. Dass man gerade an steilen Stellen von Kurven auch geringe Unterschiede sehr sicher fassen kann, ist eine für das Studium der Effekte ausserordentlich günstige Sachlage.

Diese vorgeschlagene Auffassung entspricht auch insofern den Versuchsergebnissen, als sie keinen Parallelismus von Farbe und Leitfähigkeit voraussetzt. Die moderne Ansicht über die starken Elektrolyte hat ja den Hauptvorzug, die Ioneneigenschaften einer Lösung als wesentlich beeinflusst durch die elektrostatischen Kräfte zwischen den

[1]) A. Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 327, 337 (1913).

Ionen anzusehen[1]). Diese Kräfte wirken nun auf die verschiedenen Eigenschaften in verschiedenstem Masse ein; es gibt zweifellos Ionen, deren Absorption verhältnismässig „störungshart", unbeeinflussbar ist; es gibt aber auch Ionen, bei denen die Absorption ein weicher, elektrostatisch leicht zu beeinflussender Vorgang ist (z. B. Eosin usw. siehe unten). Im ersten Fall, z. B. bei den Nitraten, Chromaten, Pikraten, $Cu(H_2O)^{++}$-, $Cr(O_2H)_6^{+++}$-Salzen usw. ist Beers Gesetz in verdünnter Lösung streng erfüllt — in einem Bereich, wo Phänomene wie Leitfähigkeit, Aktivität der Ionen schon deutlich den Einfluss der individuellen elektrostatischen Charakteristik der Ionen wiederspiegeln[2]). Es kann aber auch umgekehrt sein und in solchen Fällen wird Beers Gesetz schon bei niedrigen Konzentrationen ungültig sein können. Dass dies mit dem chemischen Aufbau der betreffenden Ionen im besten Einklang steht, sei nur nebenbei bemerkt. Auch viele der Fälle, wo bei Salzen Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes bemerkt wurde, scheinen sich in diese Auffassung einzureihen. Man hat hier oft Gleichgewichte postuliert, deren Nachprüfung nicht möglich war, und die in vielen Fällen nicht sehr wahrscheinlich sind. Für den Einfluss der Temperatur auf die Farbe gilt ähnliches. Es sei nur erwähnt, dass die Versuche von E. A. König[3]) für eine Hydrattheorie des Farbwechsels der Kobaltsalze kaum erklärbar sein dürften.

Es wurde bisher nur allgemein von den elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen gesprochen, nach dem Bilde, das zuletzt Debye und Hückel für sehr verdünnte Lösungen entworfen haben; dort wird aber von einer Erscheinung abgesehen, die bei starken elektrischen Wirkungen — also konzentrierten wässerigen Lösungen, verdünnten Lösungen in Mitteln kleiner Dielektrizitätskonstanten — sicher eine bestimmende Rolle spielt: der Assoziation von Ionen. Assoziierte Ionenpaare unterliegen einer besonders starken gegenseitigen Wirkung, üben aber nach aussen viel schwächere Wirkungen aus. Es werden also wahrscheinlich die assoziierten gefärbten Ionen einer verhältnismässig starken einseitigen Deformation unterliegen und einen wesentlichen Beitrag zu der beobachteten Änderung von $\varepsilon$ bei Salzzusatz, bzw. Steigerung der Konzentration liefern. Man wird, da bereits An-

---

[1]) Siehe hierüber die prinzipiellen Ausführungen bei N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918); L. Ebert, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **18**, 134 (1922).

[2]) P. Debye und Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 470 (1923); L. Ebert, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 65 (1924).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 951 (1914).

haltspunkte für den Assoziationsgrad verschiedener Salze vorliegen[1]), auch diese Erscheinung experimentell näher verfolgen können.

Dieser Vorgang der Assoziation bildet vielleicht den Übergang zu den typischen chemischen Vorgängen, die jedenfalls nicht aus rein polar zu deutenden Atomwirkungen zu erklären sind, sondern gerichtete Wirkungen darstellen[2]). Ob sich hier eine Grenze ziehen lässt, zwischen solchen Vereinigungen, wo die Ionen noch als selbständige Elektronengebäude bezeichnet werden müssen und solchen, wo aus zwei Ionen ein neues Gebilde resultiert, ist eine offene Frage. Jedenfalls machen diese Gedankengänge den Zusammenhang unserer Ansichten mit der chemischen Theorie der Farbe deutlich.

Die vertretene Auffassung steht offenbar nicht im Gegensatz zu einer chemischen Farbtheorie, sondern bedeutet eine — allerdings wesentliche — Erweiterung dieser ursprünglich zu einfach konzipierten Ansicht. Sie ist durch die Vermehrung und Verfeinerung des Versuchsmaterials notwendig geworden und scheint dazu berufen, die atomistische Ausdeutung des Zusammenhanges zwischen dem, was wir unter chemischem Vorgang verstehen und den optischen Veränderungen eines Systems vorzubereiten. Gewiss bringt jeder chemische Vorgang optische Veränderungen mit sich; aber die Umkehrung dieses Satzes gilt nicht. Ganz besonders kann man sie nicht postulieren für Fälle, wo nur ein einzelner Extinktionskoeffizient oder ein kurzes Stück einer Kurve vorliegen. Es gibt Veränderungen im Bau von Atomkomplexen, die zweifellos nicht sehr tiefgehend im chemischen Sinne sind, die sich aber an einzelnen Stellen der Kurve in ungewöhnlich empfindlicher Weise in der Lichtabsorption äussern können. Was die Beurteilung von Farbänderungen an Bestimmtheit und schematischer Einfachheit einbüsst, gewinnt die Forschung reichlich in Form einer Reihe reizvoller experimenteller Probleme, die in direkter Beziehung zu den atomistischen Fragen der neueren Zeit stehen.

## Zusammenfassung.

1. Es werden die Grundlagen der chemischen Farbtheorie, im Zusammenhang damit der physikalische Inhalt des Beerschen Gesetzes, sowie die methodischen Möglichkeiten einer Prüfung bei stark absorbierenden Salzen diskutiert.

---

[1]) N. Bjerrum, Zeitschr. f. anorg. Chemie **129**, 324 (1923).

[2]) Siehe hierüber K. Fajans, Die Naturwissensch., loc. cit., S. 172 unten.

2. Die seit 1906 erhaltenen Bestätigungen des Gesetzes an Salzen werden zusammengestellt.

3. Es werden Ergänzungen zur Methodik exakter Extinktionsmessungen mittels photoelektrischer Zellen mitgeteilt.

4. Präzisionsmessungen mit der photoelektrischen Anordnung an verdünnten Lösungen von absorbierenden Salzen bestätigen das Beersche Gesetz.

5. Messungen mit derselben Anordnung an Lösungen von absorbierenden Salzen, denen andere nicht absorbierende Salze zugesetzt wurden, ergeben starke, je nach dem Spektralbereich verschiedene, Effekte dieser Zusätze.

6. Messungen mit dem Spektrophotometer bei 436 m$\mu$ an *Na*-Pikrat in Wasser und Methylalkohol ergeben sehr starke und mannigfaltige Einflüsse zugesetzter Salze.

7. Es wird die praktische Bedeutung der Ergebnisse, insbesondere für den Salzfehler der Indikatoren, besprochen und eine Deutung auf Grund der Deformationsvorstellung versucht.

Frankfurt a. M. und Kopenhagen, Mai 1924.

# Die elektrolytische Dissoziation der Pikrinsäure in wässeriger Lösung.

Von

**H. v. Halban und L. Ebert**[1].

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 24.)

Seite



## A. Einleitung.

Es ist bekannt, wie schwierig die genaue Ermittlung grosser Dissoziationskonstanten ist, wenn man sie in Konzentrationsgebieten starker Dissoziation aus der Analyse der Dissoziationsprodukte $c \cdot \alpha$ errechnen will. Dies gilt ebenso für eine elektrolytische, wie eine nichtelektrolytische Dissoziation, wie z. B. die von organischen Molekülverbindungen oder Radikalassoziationsprodukten. Drucker[2]) hat diese

[1]) Vgl. die Anmerkung zu der vorhergehenden Arbeit.

[2]) Ahrens' Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge **10**, 1 (1905).

Frage vor längerer Zeit ausführlich diskutiert. Man muss eine sehr genaue Analysenmethode anwenden, wenn man aus der Konzentration eines der Dissoziationsprodukte eine genügend sichere Konstante erhalten will. Dieser Weg ist in der vorliegenden Arbeit beschritten worden.

Auf Grund von Messungen der Gesamtmolekülzahl $1 + (n - 1)\alpha$ (d. h. aus Gefrierpunkts-, Siedepunkts-, Dampfdruckmessungen) gestaltet sich die Berechnung der Konstanten ebenso ungünstig. Nur die Berechnung aus der Konzentration des undissoziierten Anteils ist sehr aussichtsreich, bisher aber noch an keinem Beispiel durchgeführt[1]).

Gilt dies für die Berechnung von $K$ aus absoluten Messungen der Grössen $c(1 - \alpha)$, $c(1 + (n - 1)\alpha)$ und $c \cdot \alpha$, so liegen die Verhältnisse noch ungünstiger, wenn man die Berechnung aus der relativen Veränderung dieser Grössen mit der Veränderung von $c$ vornimmt. Hier hat nur die Verwertung des Konzentrationsganges von $c(1 - \alpha)$ Sinn. Dies entspricht dem Vorgang der Rothmund-Druckerschen Arbeit über die Pikrinsäure. Doch unterstellen diese Versuche die strenge Erfüllung des Verteilungssatzes, die zwar nicht unwahrscheinlich, aber eines unabhängigen Beweises nicht fähig ist; ausserdem scheinen gerade bei diesen Versuchen noch andere störende Einflüsse sich geltend machen zu können (siehe S. 402ff.).

Über die hier angedeuteten Schwierigkeiten allgemeiner Art lagern sich im Falle eines starken Elektrolyten noch besondere grundsätzliche Schwierigkeiten: Die früher fast ausschliesslich zur Bestimmung der Lage des Gleichgewichts herangezogenen Methoden können heute nicht mehr als einwandfrei angesehen werden, da die betreffenden Eigenschaften durch die zwischen den Ionen auftretenden elektrostatischen Kräfte wesentlich beeinflusst werden. Es schien erwünscht, eine Eigenschaft heranzuziehen, die wenigstens in dem verwendeten Konzentrationsgebiet unmittelbar den wahren Dissoziationsgrad liefert.

Die Pikrinsäure scheint ein interessantes Beispiel für einen Elektrolyten, der zwar stärker ist als die meisten organischen Säuren,

---

[1]) In der Gegend von 290 bis 300 m$\mu$ absorbiert wahrscheinlich eine saure Pikrinsäurelösung ziemlich viel stärker als eine Pikratlösung; man kann dies aus den für alkoholische Lösungen von Baly und Rice [Journ. Chem. Soc. **103**, 2094 (1913)] gegebenen Kurven schliessen und dafür spricht auch das analoge Verhalten des $\alpha$- und $\beta$-Dinitrophenols [Buttle und Hewitt, Journ. Chem. Soc. **95**, 1756 (1909)]. Eine quantitative Ausarbeitung würde durch die günstige Lage dieser Stelle zu einigen lichtstarken *Hg*-Linien wesentlich begünstigt werden.

aber zweifellos schwächer als z. B. Chlorwasserstoff oder Salpetersäure. Hierauf deutet sowohl der Abstand in der Stärke dieser Säuren in Methyl- und Äthylalkohol[1]) als auch die Tatsache, dass sorgfältige Verteilungsversuche mit einer Dissoziationskonstante 0·16 gedeutet werden konnten[2]). Auch L. Michaelis und Gyemant erhielten[3]) aus rohen kolorimetrischen Versuchen Werte, die noch in derselben Grössenordnung liegen, aber wesentlich höher sind.

## B. Feinkolorimetrischer Vergleich von verdünnten wässerigen Säurelösungen mit Natriumpikratlösungen.

### I. Allgemeines.

Die Versuche, über die in diesem Teile berichtet wird, stützen sich auf einige Voraussetzungen, die hier ausdrücklich erörtert werden sollen, zumal sie im Zusammenhang mit den Ansichten stehen, die man sich allgemein über die Konstitution der Säuren zu machen hat. Die Messungen bestehen allgemein in einem sehr verfeinerten kolorimetrischen Vergleich von Lösungen der Pikrinsäure mit den Lösungen eines Alkalipikrates. Dass die Lichtabsorption dieser zwei Lösungen, wenn beide genügend verdünnt sind, etwa unter 0·001 norm., praktisch identisch ist, ist schon mehrfach beobachtet worden[4]), wenn auch je nach der Genauigkeit der photometrischen Methoden die Sicherheit dieses Ergebnisses nicht allzu hoch eingeschätzt werden konnte. Spektrophotometrisch ist der Sachverhalt nicht geprüft worden. Wir haben mit der grossen Genauigkeit, die den Differenzmessungen von

---

[1]) In $CH_3OH$: H. Goldschmidt und A. Thuesen, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 35 (1912); N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 326 (1918).
In $C_2H_5OH$: H. Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 68 (1916); E. Larsson, Diss., Lund 1924.

[2]) V. Rothmund und C. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 827 (1903).

[3]) L. Michaelis und A. Gyemant, Biochem. Zeitschr. **109**, 187 (1920).

[4]) Von neueren Ergebnissen seien angeführt: A. Hantzsch [Ber. **39**, 1103 (1906)] bestimmte für $V = 1024$ kolorimetrisch, dass hier Pikrinsäure ebenso stark absorbiert wie eine Kaliumpikratlösung, deren Konzentration 93·3 % der Säurelösung betrug, glaubt aber selbst die angewandte Methode für die Differenz verantwortlich machen zu können. — R. Wright stellte fest, dass $10^{-4}$ norm. Lösungen von Pikrinsäure und *Na*-Pikrat bei photographischen Aufnahmen des Absorptionsspektrums sowohl für $d = 10$ cm wie für $d = 1$ cm genau die gleiche „Endabsorption" zeigten [Journ. Chem. Soc. **103**, 531 (1913)]. Derselbe Verf. spricht gelegentlich später [Journ. Chem. Soc. **105**, 675 (1914)] von der Identität der betreffenden Absorptionsspektren. — Dehn u. Ball [Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1388 (1917)] geben als Resultat kolorimetrischer Messungen Identität von 0·001 norm. Säure- und Salzlösungen an.

nahe gleich stark absorbierenden Objekten mit Hilfe photoelektrischer Zellen und des Graukeils[1]) eigentümlich ist, die praktische Identität genügend verdünnter Säure- und Salzlösungen festgestellt und schliessen daraus, dass die Lichtabsorption des Pikrations in genügender Verdünnung unabhängig vom vorhandenen Kation ist, d. h. also in Säure und Salz identisch. Kann man weiter annehmen, dass in dem verwendeten Spektralgebiet das undissoziierte Säuremolekül im Vergleich zum Ion praktisch nicht absorbiert, dann scheint in der Säurelösung die Lichtabsorption ein Mass für die Konzentration des Pikrations, d. h. für $c \cdot \alpha$ zu sein. Als Anhaltspunkt für diese zweite Annahme dient nun die schon lange bekannte Tatsache, dass die Farbe wässeriger Pikrinsäurelösungen bei Zusatz von sehr starken Säuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure, immer heller wird, bis man schliesslich in konz. Säure eine fast farblose Lösung erhält. Dieser Vorgang entspricht, wie zuerst Marckwaldt[2]), dann auch Hantzsch[3]) und Michaelis und Gyemant[4]) bemerkten, vollständig dem Umschlag, wie ihn die nahe verwandten, niedriger substituierten Di- und Mononitrophenole, allerdings bei sehr viel niedrigeren Wasserstoffionenkonzentrationen, zeigen. Man kann deshalb versuchen, ihn ebenso zu deuten und annehmen, dass durch den Säurezusatz die Dissoziation der Pikrinsäure stark vermindert wird, wodurch die Menge der schwächer gefärbten undissoziierten Form entsprechend zunimmt. Allerdings sollen nach Hantzsch[5]) zwei Formen der undissoziierten Säure im Gleichgewicht miteinander vorhanden sein, von denen die eine — die echte — praktisch die gleiche Lichtabsorption zeigen soll wie das Pikration, während die andere — die Pseudoform — eine davon verschiedene Lichtabsorption haben kann[6]). Für unsere späteren Versuche war es nun wichtig zu prüfen, wie gross höchstens der Anteil sein kann, den die undissoziierte echte Säureform zu der Lichtabsorption in dem benützten Spektralbereich beitragen kann.

Dies lässt sich mit Hilfe unserer Anordnung mit recht grosser

[1]) Siehe hierüber H. v. Halban und K. Siedentopf, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 218 (1922).

[2]) Ber. **33**, 1128 (1900).

[3]) Ber. **39**, 1103 (1906).

[4]) Biochem. Zeitschr. **109**, 200 (1920).

[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 221 (1923); **30**, 194 (1924); vgl. dazu H. v. Halban, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 434 (1923).

[6]) Hantzsch bezeichnet gelegentlich die Nitrophenole ausdrücklich als Pseudosäuren auf Grund des von ihm und Vögelen [Ber. **35**, 1001 (1902)] aufgestellten Leitfähigkeitskriteriums. Material hierzu konnten wir in seinen Arbeiten nicht auffinden.

Sicherheit abgrenzen. Der Quotient $\frac{\text{echte Form}}{\text{Pseudoform}}$ ist bekanntlich als Ausdruck eines monomolekularen Gleichgewichts von der Konzentration unabhängig; macht man nun vorläufig die Annahme, dass die gesamte Lichtabsorption in der Lösung von Pikrinsäure in konz. *HCl* von der echten undissoziierten Form herrührt, so kann man deren Konzentration in dieser Lösung spektrophotometrisch oder kolorimetrisch bestimmen, weil ihre Lichtabsorption gleich der bekannten des Pikrations sein soll. Hier wird ausser anderem noch stillschweigend vorausgesetzt, dass die Lichtabsorption der Pikrate in einer konzentrierten Elektrolytlösung die gleiche ist wie in reinem Wasser. Dies ist nun sicher nicht der Fall und zwar liegt nach den Ergebnissen der vorhergehenden Arbeit die Sachlage so, dass im benützten Spektralgebiet die Lichtabsorption der Pikrate durch Salzzusatz meistens recht erheblich wächst. Der Wert für die Konzentration einer „echten Form" in konzentrierter Säurelösung wird also auch aus diesem Grunde wahrscheinlich zu hoch ausfallen. Wir wollen aber darauf hier keine Rücksicht nehmen und können sagen (siehe S. 370 ff.), dass das Verhältnis $\frac{\text{echte Form}}{\text{Pseudoform}}$ in etwa 12 norm. *HCl* (und deshalb auch in anderen Verdünnungen) höchstens $4 \cdot 10^{-4}$ betragen kann, wahrscheinlich aber noch viel geringer ist, so dass wir die Existenz einer echten Form in diesem Fall keinesfalls zu berücksichtigen brauchen. Das heisst also: man kann in diesem Spektralgebiet ohne merklichen Fehler annehmen, dass die undissoziierte Form der Säure farblos ist.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, dass man mit Hilfe von Lichtabsorptionsmessungen sehr oft eine solche obere Grenze der Konzentration angeben kann, in der eine dem Salz gleichgefärbte echte undissoziierte Form im Gleichgewicht mit einer ungefärbten (oder in bekannter Stärke absorbierenden) Pseudoform vorhanden ist[1]). Man kann, wenn die Dissoziationskonstante der Säure bekannt ist, auch Werte für die Konstanten der einzelnen Formen angeben, wobei die der echten Form stets ein Minimum darstellt. Diese Werte erlauben dann zu prüfen, ob die Annahme zweier solcher Formen zu plausiblen Folgerungen führt und ob die Eigenschaften dieser

---

[1]) Es muss allerdings betont werden, dass die sichere Messung so kleiner Lichtabsorptionen, wie sie hier in Frage kommen, nur mit Hilfe des Graukeils in unserer Anordnung ausgeführt werden kann. Sie ist sowohl in der Einzellen- als in der Zweizellenanordnung möglich und wird sich damit auch auf Säuren ausdehnen lassen, die erst im Ultravioletten merklich absorbieren.

Formen, wie sie nach Hantzsch zu erwarten sind, damit in Einklang stehen. Wir erhalten das Ergebnis, dass eine etwa existierende echte Pikrinsäure eine Dissoziationskonstante $2{\cdot}5 \cdot 10^3 \cdot K$ der Pikrinsäure haben müsste, also einen Wert, der nach unserer jetzigen Kenntnis etwa 400 betrüge. Die Minimalwerte der Dissoziationskonstanten des echten $\beta$-Dinitrophenols und des echten Phenolphtaleins errechnen sich aus unseren Versuchen so zu 0·098 und $5{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$[1]).

Diese beiden Tatsachen: a) Identität der Absorption des Pikrations unabhängig vom Kation in genügender Verdünnung, b) praktisch zu vernachlässigende Absorption der undissoziierten Säureform bzw. -Formen sind als experimentell begründet anzusehen. Da a) bei höheren Konzentrationen nicht gilt, bleibt jedoch ein Einwand übrig gegen den kolorimetrischen Vergleich als Dissoziationsmessung bei mittleren Konzentrationen. In der vorhergehenden Arbeit wurde gezeigt, dass die Lichtabsorption des Pikrations in Salzlösungen mit der Konzentration des zugesetzten Salzes sich stark ändert, besonders in der Gegend von 436 $m\mu$ nach längeren Wellen zu, wo die Absorptionskurve steil abfällt. Diese Änderung besteht meistens in einer deutlichen Vergrösserung der Lichtabsorption; der Effekt ist aber bei verschiedenen Salzen verschieden gross und beträgt z. B. in norm. $NaCl$ 8% in $\varepsilon$, in norm. $KCl$ 15%. Nimmt man linearen Verlauf dieser Differenz mit zunehmender Salzkonzentration[2]) an, dann wäre also zwischen gleich konzentrierten Lösungen von $Na$- und $K$-Pikrat eine Extinktionsdifferenz von 1% in einer 0·133 norm. Lösung zu erwarten; in einer 0·04 norm. Lösung (dies war die höchste Konzentration, bei der wir arbeiteten) könnte er 3‰ betragen, eine Grösse, die bei der Dissoziationsmessung eines starken Elektrolyten in der Gegend von Dissoziationsgraden von 90% und mehr deutlich fühlbar wird und die die Fehler unserer Methode übersteigt. Eine direkte Methode, um zu prüfen, wie sich die Lichtabsorption des Pikrations in Gegenwart von $H$-Ionen verändert, ist bis jetzt noch nicht gefunden worden; vielleicht lässt sich auf indirektem Wege darüber Kenntnis erhalten. Wir können aber zwei Grenzfälle annehmen: einerseits, dass man in den von uns benützten Elektrolytkonzentrationen diesen Effekt für $Na^+$ und $H^+$ als gleich ansehen darf, andererseits, dass das $H$-

[1]) Auf die grundsätzlichen Einwände gegen die Annahme von Hantzsch soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Vgl. die oben angeführten Veröffentlichungen und die demnächst erscheinende Erwiderung H. v. Halbans auf die letzte Abhandlung von A. Hantzsch.

[2]) Diese Annahme kann nur als angenähert gültig angesehen werden.

Ion einen praktisch verschwindend kleinen optischen Effekt hat und eine Korrektur einführen (siehe S. 373).

## II. Methodik.

Unsere Messungen bestanden darin, dass wir mit Hilfe der Zweizellenanordnung[1] eine empirische Skala ermittelten (in Keilablesungen), die bestimmten Salzkonzentrationen entsprach; dann stellten wir fest, welche Salzkonzentration optisch identisch war mit der Säurelösung, deren Konzentrationen derjenigen der konzentriertesten Salzlösung gleich war. Vorversuche ergaben, dass nahezu gesättigte Säurelösungen (0·04 norm.) einer Salzlösung optisch gleich waren, deren Gehalt um weniger als 10% geringer war, d. h. wir brauchten nur mit Dissoziationsgraden $> 0{\cdot}9$ zu rechnen. Es wurden stets aus derselben Stammlösung der Säure die zu messenden Säurelösungen einerseits, die Vergleichssalzlösungen andererseits bereitet.

Die Messungen wurden an zwei Fraktionen eines Präparates ausgeführt, das aus einem vorzüglichen Merckschen „pro analysi"-Präparat durch mehrfaches Umkristallisieren aus Leitfähigkeitswasser dargestellt war. Sie zeigten optische Konstanz[2] und innerhalb der Fehlergrenzen der Titration das theoretische Molekulargewicht (gegen Barytlauge mit Phenolphtalein). Natronlauge, deren Kohlensäuregehalt bei der Stärke der Pikrinsäure nicht ins Gewicht fällt, wurde aus Merckschem Natr. hydr. puriss. e natrio hergestellt. Über den Einfluss der Verunreinigungen des verwendeten Leitfähigkeitswassers gilt für eventuell vorhandene Kohlensäure dasselbe wie für $NaOH$. Eine gefährlichere Fehlerquelle könnte der $NH_3$-Gehalt des Wassers sein. Der $NH_3$-Gehalt von gewöhnlichem Leitfähigkeitswasser kann recht gross sein ($2{\cdot}10^{-5} - 5{\cdot}10^{-6}$) und z. B. optische Dissoziationsmessungen von schwachen Säuren bei grossen Verdünnungen empfindlich stören. Hier wurde aber in ziemlich konzentrierten Lösungen gearbeitet, so dass ein Fehler sich wohl nur bei der verdünntesten Lösung $c = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$) hätte bemerkbar machen können. Aber dieser Wert kann auch aus anderen Gründen nur eine geringere Sicherheit beanspruchen. —

Was die optische Methode angeht, so soll etwas näher darauf eingegangen werden, da eine photoelektrische Anordnung zu kolorimetrischen Zwecken mit einer derartig gesteigerten Konzentrationsempfindlichkeit noch nicht verwendet wurde[3]. Grundsätzlich muss darin erinnert werden, dass die Zelle im Gegensatz zum Auge auf die verschiedenen Wellenlängen nicht spezifisch reagiert. Dies ist ein Grund, weshalb man sicher vorsichtig sein muss, wenn man mit Zellen in grösseren Spektralbereichen kolorimetrisch arbeitet. Der ausgelöste Photostrom sagt nichts aus über die Wellenlänge des Lichts, das ihn anregt, und zwei Lichterscheinungen, die dem Auge als zwei ganz verschiedene Mischfarben erscheinen und damit die Unmöglichkeit eines kolorimetrischen

---

[1] Hiermit wird stets die nur unwesentlich geänderte Apparatur bezeichnet, die H. v. Halban und K. Siedentopf beschrieben haben [Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 208 (1922)].

[2] Siehe auch die vorzügliche Übereinstimmung der Extinktion eines dieser Präparate mit einem anderen spektrophotometrisch untersuchten (vorhergehende Arbeit S. 386).

[3] Den Angaben über die bisherige Verwendung von Zellen zu kolorimetrischen Bestimmungen bei v. Halban und Siedentopf, loc. cit., S. 209, ist nichts wesentlich Neues hinzuzufügen.

Vergleichs sofort überzeugend dartun, können gleich grosse Photoströme in einer Zelle hervorrufen. Im Sichtbaren ist dies weniger bedenklich und — da ja auch andere oft hinreichend genaue Konzentrationsbestimmungsmethoden vorliegen — praktisch nur in solchen Fällen wie im vorliegenden wichtig, wo eine wesentlich gesteigerte Empfindlichkeit erreicht werden soll. Sehr kritisch wird man aber bei einer sonst Erfolg versprechenden und vielseitig interessierenden Kolorimetrie im Ultravioletten mit Hilfe der Zellen sein müssen und nur eine genügend genaue quantitative Kenntnis der ultravioletten Absorptionsspektren wird hier dieser Methodik die nötige sichere Grundlage verschaffen können.

Abgesehen von diesen prinzipiellen Bedenken beim kolorimetrischen Vergleich zweier Lösungen, die zwar den gleichen gefärbten Stoff (hier das Pikration), aber vielleicht doch mit etwas verschiedener Extinktion enthalten, muss man betonen, dass sich mit Hilfe einer Zellenanordnung die Empfindlichkeit der kolorimetrischen Konzentrationsbestimmung ganz ausserordentlich steigern lässt. Wir kamen ohne besondere Schwierigkeit soweit, dass einer Konzentrationsdifferenz von 10 % eine Zahl von 500 ablesbaren Teilen entsprach (ein Teil ist 0·01 mm der Keilverschiebung). Es ist nicht zu bezweifeln, dass eine noch grössere Empfindlichkeit zu erreichen wäre, und zwar durch Steigerung der Lichtstärke; es braucht ja nur ein so grosser Photostrom erzeugt zu werden, dass eine hinreichend genaue Kompensation möglich ist. Diese Möglichkeit aber ist nur durch die Empfindlichkeit des Elektrometers begrenzt. Die Lichtstärke lässt sich steigern, erstens durch die Wahl einer möglichst starken Lichtquelle und eines möglichst lichtstarken Monochromators, zweitens durch die Erweiterung des Spektralbezirks, d. h. durch weite Öffnung der Spalte und Verwendung eines optischen Systems kleiner Dispersion. Hierin kann man sehr viel weiter gehen, als wir es tun konnten; die Gehlhoff-Lampe[1]) ist zwar eine gute Lichtquelle; wir bildeten ihren senkrechten Glühfaden mit einem Quarzkondensor auf den Eintrittsspalt des Zeissschen Quarzmonochromators ab. Dieser — für wesentlich andere Aufgaben gebaute — Monochromator ist aber für die hier gestellte besondere Aufgabe, gerade durch seine Vorzüge, verhältnismässig nicht sehr geeignet. Wir öffneten beide Spalte auf ihre volle Breite 1·5 mm und benutzten Quarzlinsen und -prismen, die im Blauen merklich durchlässiger sind als Flintglas und ausserdem eine viel geringere Dispersion besitzen. Im ganzen ist aber diese Anordnung für den hier angestrebten Zweck viel zu reich an reflektierenden Flächen und der Querschnitt des Lichtbündels müsste grösser sein. Ein möglichst einfach gebautes Instrument mit einem grossen Quarzprisma wäre wohl ein geeigneter Typ gewesen.

Bei unserer Anordnung und Arbeitsweise fiel also auf die „Messzelle“[2]) nur eine verhältnismässig geringe Lichtmenge, so dass ihr eine sehr grosse Belastung erteilt werden musste. Die „Vergleichszelle“ erhielt dagegen reichlich Licht und arbeitete bei nur recht geringer Belastung. Um möglichst konstante Verhältnisse in der Messzelle zu haben, blieb sie während der ganzen Dauer der Arbeit unter einer fast konstanten sehr hohen Belastung ($\sim$ 180), an der nur ganz geringe Variationen vorgenommen wurden; grössere notwendige Änderungen des Differenzphotostromes wurden durch Spannungsvariation an der weniger beanspruchten Vergleichszelle bewirkt. Die Belichtung der

[1]) Wir betrieben die Gehlhoff-Lampe mit Stadtstrom und verwendeten die stark erwärmten Vorschaltwiderstände zur Heizung des Arbeitsraumes im Souterrain auf 25° (siehe unten).

[2]) Siehe H. v. Halban und Siedentopf loc. cit., S. 212 ff.

Messzelle ging nie über die sehr geringe Grösse hinaus, wie sie bei den eigentlichen Messungen auch war. Während der Vorbelichtung und zwischen den Messungen wurde ein gefüllter Trog als passendes Schutzfilter vorgeschaltet und beim Wechseln von Trögen wurde streng vermieden, auch nur kurze Zeit volle Lichtstärke auf die Zelle fallen zu lassen, d. h. bei einem Austausch von Trögen wurde der neue Trog zuerst eingesetzt, so dass einen Augenblick lang praktisch kein Licht auf die Zelle fiel, dann erst wurde der alte Trog weggenommen.

Eine weitere Frage ist, welchen Spektralbezirk man wählen soll, um die besten Arbeitsbedingungen herzustellen. Was die Frage der Konzentrationsempfindlichkeit angeht, so gilt folgendes: Unsere Ablesungen am Keil sind der Extinktion proportional und für monochromatisches Licht ist $\frac{dE}{dc}$ unter sonst gleichen Verhältnissen um so grösser, je grösser $\varepsilon \cdot d$ ist[1]. Dies gilt wesentlich auch für einen kolorimetrisch verwendeten Lichtausschnitt; die Anwendung immer grösserer Schichtdicken und Stellen höherer mittlerer Extinktionskoeffizienten wird schliesslich nur dadurch begrenzt, dass die Menge des durchgelassenen Lichtes nicht unter eine gewisse Grenze sinken darf. Neben dieser Frage kommt aber auch der Umstand ins Spiel, dass die Empfindlichkeit der Photozellen stark von der Wellenlänge abhängt. Man wird also zwar das Produkt $\varepsilon \cdot d$ möglichst hoch halten, gleichzeitig aber zu erreichen suchen, dass das durchgelassene Licht eine solche Zusammensetzung hat, dass man möglichst das Empfindlichkeitsmaximum der Zelle ausnützt, d. h. denjenigen Spektralbereich wählt, wo derselben Lichtintensität ein möglichst grosser Photostrom entspricht. Wie aus der Arbeit von H. v. Halban und Geigel[2]) bekannt ist, liegt für die Zusammenstellung Nitralampe-Kaliumzelle ein sehr deutliches Maximum der Zellenempfindlichkeit bei etwa 450 m$\mu$, und es gelang, trotzdem wir bei Konzentrationen von 0·04 bis 0·0025 m arbeiteten, bei den hohen Konzentrationen durch Wahl kleiner Schichtdicken (bis 0·1 cm) in der angedeuteten Richtung wesentliche Vorteile zu erreichen. Die Konzentrationsempfindlichkeit wird dadurch ja nicht vergrössert, die Sicherheit der Kompensation und die Genauigkeit der Ablesung wird aber ganz bedeutend erhöht.

Wie man sieht, ist eine enorme Konzentrationsempfindlichkeit zu erreichen und man kann wohl sagen, dass hiermit Unterschiede in der Lichtabsorption bemerkbar

[1]) Eine einfache Rechnung zeigt, dass wenn die primäre Lichtstärke $J_0$ und die kleinste Abweichung $dJ$ von der der Kompensation entsprechenden Lichtstärke $J$, auf welche das Elektrometer noch genügend reagiert, gegeben sind, die relative Genauigkeit der Extinktion $E$ am grössten wird, wenn $E = 0{\cdot}4343$. Dies gilt aber nur bei Verwendung eines so flachen Keiles (vgl. die erste Abhandlung S. 371), dass der jenem $dJ$ entsprechenden kleinen Extinktionsdifferenz noch eine merkliche kleine Verschiebung entspricht. Bei unserem Keile dagegen, mit seiner noch relativ grossen Konstante, ist das günstigste $E$ durch diese bestimmt. Die kleinste noch zu ermittelnde Extinktionsdifferenz entsprechend 0·01 mm beträgt z. B. im Blau rund 0·0003; dann ist

$$E = \log \frac{0{\cdot}0003}{0{\cdot}4343 \cdot \frac{dJ}{J_0}}.$$

Ist z. B. $\frac{dJ}{J_0} = 0{\cdot}00001$, wird $E = 1{\cdot}84$. Die Gleichheit zweier Extinktionen von dieser Grösse kann dann wohl sicher auf $\frac{2 \cdot 0{\cdot}0003}{1{\cdot}84} = 0{\cdot}3\,^0/_{00}$ geprüft werden.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 214 (1920).

werden, die unter der Reizschwelle aller anderen bekannten optischen Vorrichtungen liegen. Durch ein Beispiel ist das rasch zu erläutern: Eine Keilverschiebung von 5·00 mm = 500 ablesbaren Teilen für 10% Konzentrationsunterschied ist bequem zu erhalten. 1% entspricht dann 50 Teilen, 1‰ 5 Teilen, 0·2‰ 1 Teil. Bei guten optischen Verhältnissen beträgt die Reproduzierbarkeit etwa 1 Teil[1]).

Der schwierigste Punkt bei so empfindlichen Messungen ist die Reproduzierbarkeit des absorbierenden Objektes. Man kann hier als Grundsatz aufstellen, dass eine völlig gleichmässige Herstellung der Lösungen, Füllung und Behandlung der Tröge verbürgt sein muss. Die Säure- und die Salzlösung gleicher molarer Konzentration wurden in dem stets auf 25° gehaltenen Raume aus der gleichen Stammlösung mit der gleichen Pipette in den gleichen Kolben hergestellt. Die Herstellung der um etwa 5% bzw. 10% verdünnteren Salzlösungen geschah mit besonders geeichten Pipetten. Grundsätzlich wurden alle Manipulationen innerhalb kurzer Zeit in dem konstant temperierten Arbeitsraum (Souterrain) vorgenommen. Jede Messung eines Dissoziationsgrades beanspruchte einen Tag; die Herstellung der Konzentrationen erfolgte während der Stunden, die zur Vorermüdung und Vorbelichtung der Zellen notwendig waren und die optischen Messungen geschahen mit möglichst frischen Lösungen. Die Haltbarkeit von Pikratlösungen ist übrigens sehr gross (siehe die vorhergehende Arbeit!). Um alle Trogkorrekturen usw. auszuschliessen, arbeiteten wir stets in demselben Trog, d. h. wir füllten einen Trog nacheinander mit allen Lösungen und stellten für jede Lösung fest, mit welcher Keilstellung Kompensation erreicht wurde. Die Belastung der Zellen wurde so abgeglichen, dass die hellste Keilstelle, die mit der dunkelsten Lösung (Salzlösung, die gleiche mol. Konzentration wie die Säurelösung hatte, oder 100% Dissoziation entsprach!) Kompensation ergab, etwa bei 14·00 lag. Mit jeder Lösung wurden mehrere Füllungen gemacht; vor der ersten Messung wurde der Trog mehrmals mit der Lösung

[1]) Es liesse sich also z. B. der Unterschied der Wasserstoffionenkonzentrationen zweier Lösungen aus der Farbtiefe eines einfarbigen Indikators [vgl. L. Michaelis und P. Gyemant, Biochem. Zeitschr. **109**, 200 (1920)] mit einer Genauigkeit bestimmen, die von keiner anderen Methode erreicht wird.

$(H^\cdot)$ ist die Wasserstoffionenkonzentration; $(HA)$ die Konzentration der undissoziierten Säure; $(A')$ die des gefärbten Anions; $K$ die Dissoziationskonstante des Indikators. Dann gilt:

$$(H^\cdot) = K \cdot \frac{(HA)}{(A')} = K \cdot \frac{1-F}{F}$$

wo $F$ den durch Absorptionsmessung oder Kolorimetrie gefundenen Dissoziationsgrad bedeutet. Es wird:

$$d(H^\cdot) = K \cdot \left(-\frac{1}{F^2}\right) \cdot dF$$

$$\frac{d(H^\cdot)}{(H^\cdot)} = -\frac{1}{1-F} \cdot \frac{dF}{F}.$$

Bei $F = 0·5$ ist also der Fehler in $(H^\cdot)$ doppelt so gross als in $F$; d. h. man könnte hier (und bei kleinerem $F$ noch genauer!) noch bemerken:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0·4‰ in $(H^\cdot)$ d. h. einen Unterschied von | | 0·00009 in $p_H$!! |
| mit etwa 10% Sicherheit messen: | 2‰ in $(H^\cdot)$ d. h. | 0·00087 in $p_H$ |
| „ „ 1—2% „ „ | 2% in $(H^\cdot)$ d. h. | 0·0086 in $p_H$ |
| „ „ 1—2‰ „ „ | 20% in $(H^\cdot)$ d. h. | 0·0792 in $p_H$. |

Zunächst käme natürlich nur eine relative Messung von Differenzen in Frage, da $K$ gar nicht so genau bekannt ist, aber gerade solche haben ja schon ein gewisses Interesse.

ausgespült; nach der Füllung wurden die äusseren Quarzflächen zunächst gründlich mit Leinen abgerieben, nach kurzer Pause noch einmal gelinde. Der Einsatz geschah in eine feste Holzrinne. Nach kurzer Pause (etwa 2 Minuten) wurde die erste Ablesung gemacht, der mindestens 3—4 weitere folgten, ohne dass etwas geändert wurde. Nur die Keilstelle der Kompensation wurde neu gesucht. (Das Zimmer war während der Messungen verdunkelt.) In den meisten Fällen wichen diese Werte nur um $^1/_2$—1 Trommelteile voneinander ab; wo dies nicht erreicht wurde, wurde die Messung verworfen. Nun wurde der Trog kurze Zeit gegen einen annähernd gleich absorbierenden „Schutzfilter"-Trog ausgetauscht, dann neu eingesetzt und wieder gemessen. Auch diese Werte durften im Laufe der wenigen Minuten, die in Frage kamen, nicht um höhere Beträge schwanken. Dann erfolgte eine neue Trogfüllung, die genau so behandelt wurde. Die Abweichungen der einzelnen Füllungen untereinander sind natürlich grösser, als die für eine Füllung zugelassenen. Sie betragen höchstens 0·1 mm Keil, was 0·002 in der Extinktion entspricht und (siehe hierzu die Zahlen S. 373) etwa $3^0/_{00}$ in $\alpha$, was also die grösste Schwankung bedeutet. Der Fehler wird durch die Häufung der Versuche durchschnittlich auf $1^0/_{00}$ in $\alpha$ herabgedrückt.

Als Kontrolle, ob die Kompensation „gehalten" hatte, d. h. ob nicht in den Zellen Veränderungen vorgekommen waren, galten die Zahlen, die der Schutzfiltertrog lieferte. Seine Verschlussplatte war mit Paraffin auf die obere Trogöffnung geklebt, so dass die Konzentration seiner Lösung als konstant gelten konnte. Waren so 3—4 Füllungen einer bestimmten Lösung durchgemessen, so ging man zur nächsten Lösung über. Es wurde gewöhnlich bei der dunkelsten Salzlösung begonnen, dann wurden die beiden anderen gemessen. Zwischen 2 verschiedenen Salzlösungen wurde der Trog gründlich mit der neuen Lösung gespült; ging man zur Säure über, dann war es nötig zuerst mit verdünnter etwa 0·01 norm. $HCl$ und dann reichlich mit Wasser zu spülen, um jede Spur von Lauge zu entfernen. Nach der Säure wurden mehrmals die Salzlösungen, aber oft — besonders bei guter Übereinstimmung mit den ersten Messungen — kürzer nachgeprüft, dann nochmals die Säure usw. Im Laufe einer solchen Reihe kamen häufig langsame Änderungen in den Zellen vor, die in einer Verschiebung der Zahlen sich äusserten, die derselben Lösung entsprachen. Dies kann man dadurch vermeiden, dass man bei dem Schutzfilter stets nachkompensiert. Damit ist die Zuverlässigkeit der ganzen Messungsreihe abhängig gemacht von der „Konstanz" dieses Schutzfilters. Man kann sich aber natürlich davon auch frei machen und die Differenz der unmittelbar nacheinander erhaltenen Keilwerte zweier Lösungen als „richtig" ansehen, d. h. annehmen, dass die erwähnten Änderungen in den Zellen so langsam vor sich gehen, dass sie zwischen zwei solchen sich unmittelbar folgenden Messungen nicht in Frage kommen. Dieses Verfahren vernachlässigt aber die Möglichkeit, dass solche Änderungen auch einmal ruckweise auftreten können und damit muss man bei so empfindlicher Einstellung immer im gewissen Grade rechnen. Eine geeignete Kombination beider Verfahren hat sich bei uns im Laufe der Messungen ausgebildet.

## III. Die Messungen selbst.

### a) Nachweis der optischen Identität genügend verdünnter Salz- und Säurelösungen.

Für unseren Zweck kam es nur darauf an zu prüfen, ob diese Identität in dem benützten Spektralausschnitt um 450 m$\mu$ vor-

handen war. Wir verdünnten nach Abschluss jeder Dissoziationsmessung sowohl die verwendete Säurelösung, als die Salzlösung gleicher molarer Konzentration in genau entsprechender Weise so, dass die entstehenden Lösungen eine Konzentration von etwa $4-6 \cdot 10^{-4}$ norm. hatten. Die Lösungen wurden dann in einem 2 cm Quarztrog miteinander verglichen. Diese Prüfung fiel mit der grössten Regelmässigkeit zugunsten der Identität beider Lösungen aus. Wir geben der Platzersparnis halber nur ein Beispiel, führen aber für dieses die sämtlichen Messungen an, auch die der 1. Füllung, die noch nicht den endgültigen Wert zeigt. Man liest am Keil gewöhnlich ganze 0·01 mm ab, obwohl man noch Bruchteile schätzen könnte. Nur wenn die Einstellung in der Mitte zwischen 2 Teilstrichen lag, fügen wir eine fünfte Ziffer an, die also nur 5 sein kann.

Konzentration der Messlösung etwa $4 \cdot 10^{-4}$. Ablesungen für die Salzlösung:

(1. Füllung: 20·91; 20·90; 20·91.)
2. „ 20·96; 20·955;
3. „ 20.95; 20·955;

Ablesungen für die Säurelösung:

(1. Füllung: 20·925; 20·92.)
2. „ 20·96; 20·96;
3. „ 20·96; 20·96.

Die gesamte Extinktion entspricht hier 20·96 — 13·50 = 7·46 mm; die grösste Schwankung der Messung ist 0·01 mm, die mittlere Schwankung entsprechend kleiner. Man kann hiermit die Gleichheit der optischen Absorption als sicher auf etwa 0·2 % der Extinktion ansehen[1]).

b) Schätzung der Konzentration einer gefärbten echten undissoziierten Säureform $E_S$ der Pikrinsäure im Gleichgewicht mit einer ungefärbten Pseudosäureform $P_S$ (bzw. Bestimmung eines Mindestwertes für die Dissoziationskonstante der echten Säureform).

Als Lösungsmittel diente eine 11·9 norm. *HCl*-Lösung, deren Konzentration durch Titration einer daraus hergestellten etwa 0·12 norm.

[1]) Tatsächlich muss die Säurelösung um etwa 0·2 % schwächer absorbieren, da sie zu etwa 99·8 % dissoziiert. Da wir aber hier infolge der hohen Verdünnung mit einer Extinktion von nur etwa 0·18 arbeiteten (7·46 · 0·024) lässt sich hier die Identität der beiden Lösungen nur auf etwa 0·2 % genau prüfen (vgl. die vorhergehende Abhandlung S. 362). Die theoretisch zu erwartende Differenz fällt also in die Versuchsfehler. Die Messungen beweisen aber, dass jedenfalls keine grössere Differenz besteht.

Säure mit 0·1 norm. Barytlauge ermittelt wurde. Die Löslichkeit von Pikrinsäure in einer so starken Lösung ist gross genug, um die Herstellung einer $1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ norm. Lösung zu erlauben. Die Extinktion der Lösung wurde in einem geschmolzenen Uviolglastrog bei der Keilstellung 13·50 gegen einen mit 11·9 norm. $HCl$ gefüllten gleichen Trog verglichen. Die Kompensationskeilstellung wurde zu 15·36 (Mittelwert aus drei Füllungen) gefunden, d. h. 1·86 mm. Wir erhielten im selben Spektralgebiet für:

$40 \cdot 10^{-6}$ norm. Salz: 12·65 mm
$8 \cdot 10^{-6}$ „ „ 2·27 „

Extrapolation, die bei der hier angestrebten Genauigkeit erlaubt ist, liefert das Resultat, das die Absorption der stark salzsauren Pikrinsäurelösung der einer $6{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ norm. Salzlösung entspricht, d. h.: ist diese Absorption nur verursacht durch eine mit dem Salz optisch identische echte undissoziierte Säureform $E_S$, dann ist in der salzsauren Pikrinsäurelösung $(E_S) = 6{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$. Da die Gesamtkonzentration an Säure $(E_S + P_S)$ bekannt, nämlich gleich $1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ ist, ist also der Quotient:

$$\frac{(E_S)}{(P_S)} = \frac{6{\cdot}5 \cdot 10^{-6}}{1{\cdot}6 \cdot 10^{-2}} = 4{\cdot}06 \cdot 10^{-4}.$$

Die Dissoziationskonstante der echten Form sollte hiernach mindestens $\frac{1}{4{\cdot}06} \cdot 10^4$, d. h. etwa 2500 mal grösser sein als die der Pikrinsäure, also schätzungsweise bei 400 liegen; d. h. aber nichts anderes, als dass eine undissoziierte echte Form bei den möglichen Konzentrationen wässeriger Pikrinsäurelösungen nicht in irgend fassbaren Mengen existiert. Zudem muss man bedenken, dass die Absorptionsmessung einen Höchstwert für $(E_S)$ liefert, also einen Minimalwert für ihre Dissoziationskonstante, denn die beobachtete Absorption kann noch zum grössten Teil von Ionen und auch von der „Pseudoform" der nicht dissoziierten Säure herrühren, wenn diese auch einen absolut sehr kleinen Extinktionskoeffizienten hat.

Wir haben gelegentlich auch an zwei anderen Säuren gleiche Messungen ausgeführt und führen sie hier an, da sie Material für die Frage nach der Existenz von „echten Säureformen" darstellen.

### 1. β-Dinitrophenol.

Eine Lösung, die an $HCl$ norm. und an Phenol $5{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ mol. war, zeigte bei 436 mμ und in einem Trog der Schichtdicke 10·52 cm eine Extinktion, der 1·30 mm Keilverschiebung entsprach. Es ist also:

$$E = 1{\cdot}30\, \Delta_{436} = 0{\cdot}0295.$$

Eine $Na$-$\beta$-Dinitrophenolatlösung derselben Konzentration ($5{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$) und Schichtdicke müsste eine Extinktion zeigen von $E_{\text{Salz}} = 26{\cdot}3$; aus der Dissoziationskonstante berechnet sich für unsere saure Lösung $\frac{\alpha}{1-\alpha} = 10^{-4}$; d. h. vom Salz könnte $E_{\text{Salz}} \cdot \alpha = 0{\cdot}00263$ herrühren; der Rest ist 0·0269; hiermit wird:

$$\frac{(E_S)}{(P_S)} = \frac{0{\cdot}0269}{26{\cdot}3} = 1{\cdot}02 \cdot 10^{-3}.$$

Da die Dissoziationskonstante des $\beta$-Dinitrophenols $1 \cdot 10^{-4}$ ist[1]), wäre also die Konstante der echten Form mindestens:

$$\frac{1 \cdot 10^{-4}}{1{\cdot}02 \cdot 10^{-3}} = 0{\cdot}098.$$

### 2. Phenolphthalein.

Eine 0·1 norm. $HCl$-Lösung wurde tagelang bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenolphthalein geschüttelt. Die Konzentration der Lösung wurde nach Verdünnung und Alkalischmachen spektrophotometrisch (bei 546 m$\mu$) zu $2{\cdot}33 \cdot 10^{-5}$ gefunden. Die Absorption der sauren Lösung bei 10·52 cm Schichtdicke und 546 m$\mu$ entsprach 0·05 mm Keilverschiebung. Hieraus berechnet sich die Höchstkonzentration einer „echten“ Form in dieser Lösung zu:

$$(E_S) = 4{\cdot}12 \cdot 10^{-9}.$$

Aus der 1. Dissoziationskonstante des Phenolphthaleins ($10^{-8}$) berechnet sich für eine wie oben zusammengesetzte Lösung eine Konzentration des (gefärbten) Ions von $2{\cdot}33 \cdot 10^{-12}$, d. h. 1‰ der Gesamtabsorption könnte vom Ion herrühren. Es wird also

$$\frac{(E_S)}{(P_S)} = \frac{4{\cdot}12 \cdot 10^{-9}}{2{\cdot}33 \cdot 10^{-5}} = 1{\cdot}77 \cdot 10^{-4}$$

und die Konstante der echten Form

$$\frac{1 \cdot 10^{-8}}{1{\cdot}77 \cdot 10^{-4}} = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-5}.$$

Hier ist allerdings der gemessene Effekt äusserst klein, so dass dieser Wert nur als Minimalwert Bedeutung hat. Die Übertragung ähnlicher Messungen auf andere Säuren und Lösungsmittel könnte wertvolles quantitatives Material zur Frage der Natur der undissoziierten Säuren liefern[2]).

## c) Kolorimetrische Vergleichsmessungen von Säure und Salzlösungen.

Bis die Methodik zu der schliesslich erreichten Sicherheit durchgebildet war, sind eine Reihe von Vorversuchen angestellt worden,

---

[1]) Wir haben versucht durch Absorptionsmessungen die Dissoziationskonstante des $\beta$-Dinitrophenols zu messen, und erhalten für $c = 2{\cdot}043 \cdot 10^{-3}$ den Wert $1{\cdot}050 \cdot 10^{-4}$, der mit dem von Holleman [Rec. Trav. Chim. **21**, 442 (1903)] aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen übereinstimmt. Bei grösserer Verdünnung trat ein immer stärker werdender Gang der Konstanten nach grösseren Werten auf, als dessen Grund wohl der $NH_3$-Gehalt des verwendeten Leitfähigkeitswassers anzunehmen ist.

[2]) Siehe hierzu H. v. Halban, Zeitschr. f. Elektrochem. **29**, 434 (1923).

deren Ergebnis eben die Ausbildung der im methodischen Teil geschilderten Arbeitsweise darstellt. Wir verzichten auf die Wiedergabe dieser Versuche, die — innerhalb ihrer grösseren Fehler — im ganzen eine gute Stütze der schliesslich erhaltenen Ergebnisse bedeuten. Die wiedergegebenen Messungen sind an Lösungen gewonnen, die aus zwei verschiedenen Fraktionen des Präparates hergestellt wurden. Für 1. 2. und 3. wurde eine neue Stammlösung eingewogen, 4. wurde aus Lösung 2. durch Verdünnung gewonnen.

**1. $c = 3{\cdot}989 \cdot 10^{-2}$.**

Werte der drei Salzlösungen (deren Konzentration in Prozenten der Konzentration der Säurelösung); jeder Wert ist für eine Füllung gültig.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Salz | 100 % | 13·72 | 13·64 | 13·69 | | M. W. **13·68** |
| „ | 94·79% | 15·26 | 15·34 | 15·26 | 15·32 | M. W. **15·30** |
| „ | 89·75% | 17·17 | 17·20 | 17·17 | | M. W. **17·18** |
| Säure | | 16·34 | 16·40 | 16·36 | | M. W. **16·37**. |

**2. $c = 1{\cdot}960 \cdot 10^{-2}$.**

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Salz | 100 % | 19·04 | 19·03 | 19·08 | | M. W. **19·05** |
| „ | 95·18% | 20·57 | 20·54 | 20·52 | | M. W. **20·54** |
| „ | 90·15% | 22·61 | 22·71 | 22·63 | | M. W. **22·65** |
| Säure | | 20·66 | 20·64 | 20·72 | | M. W. **20·67** |

**3. $c = 9{\cdot}968 \cdot 10^{-3}$.**

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Salz | 100 % | 14·85 | 14·85 | 14·84 | | M. W. **14·85** |
| „ | 95·18% | 16·81 | 16·87 | 16·85 | | M. W. **16·84** |
| „ | 90·15% | 19·76 | 19·80 | 19·86 | | M. W. **19·81** |
| Säure | | 16·17 | 16·21 | 16·26 | 16·16 | M. W. **16·20**. |

**4. $c = 2{\cdot}503 \cdot 10^{-3}$.**

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Salz | 100 % | 14·30 | 14·19 | 14·20 | M. W. **14·23** |
| „ | 95·18% | 16·20 | 16·27 | 16·23 | M. W. **16·23** |
| „ | 90·15% | 18·84 | 18·84 | 18·82 | M. W. **18·83**. |

In der letzten Messungsreihe trat eine unstetige Änderung in der Kompensation auf; es wurde daher die Differenz Säure-Salz 100% mehrmals gemessen. Die Werte hierfür sind:

0·45 0·47 0·43 0·51 0·55 M. W. **0·48**.

### d) Die gefundenen Dissoziationsgrade.

Nimmt man zunächst an, dass die Differenz der optischen Wirkung von $Na^+$ und $H^+$ bei den verwendeten Konzentrationen praktisch

verschwindet, dann lässt sich aus den vorliegenden Messungen ein Dissoziationsgrad $\alpha'$ der Pikrinsäure entnehmen, der einen Mindestwert darstellen dürfte. Wir trugen zu diesem Zweck für jede Säurekonzentration eine Kurve auf, die die Keilablesungen als Funktion der Salzkonzentration darstellte. Sie liefert für den Keilwert der Säure diejenige Salzkonzentration, die der Säure optisch gleich ist, wobei die Konzentration der Säurelösung die gleiche ist wie die der 100%igen Salzlösung. Die Kurven zeigen alle eine schwache konkave Krümmung gegen die „Keilwert"achse, was sich bei der Benützung unreinen Lichtes aus der Abweichung vom Beerschen Gesetz erklärt. Die Tangente der Kurve ist $\frac{dE}{dc}$, und wie es zu erwarten ist, nimmt dieser Wert mit wachsendem $c$ (abnehmendem Keilwert) zu. Wir wandten eine Darstellung an, in der 0·025% der Säurekonzentration (d. h. also auch etwa des Dissoziationsgrades) noch geschätzt werden konnte. Dies ist zur Festlegung einer Dissoziationskonstanten noch nicht so wenig, wie man es wünschen könnte (siehe S. 360); nachdem wir aber die Identität von sehr verdünnter Säure- und Salzlösung nicht genauer als auf etwa 0·2% festgelegt haben und wegen der immerhin noch bestehenden prinzipiellen Bedenken (siehe S. 364), hielten wir es nicht für nötig, eine genauere Darstellung anzuwenden. Die Unsicherheit, die durch die erwähnte leichte Krümmung der „Eich"kurven bedingt ist, ist sehr gering. Wir erhalten nach dieser graphischen Methode, die in der folgenden Tabelle 1 angeführten vorläufigen Dissoziationsgrade $\alpha'$, die auf etwa 0·2 bis 0·5% sicher sein dürften (siehe S. 369).

Tabelle 1.
Dissoziationsgrade der Pikrinsäure.

| $c$ | $\alpha'$ in % | Korr. | $\alpha''$ | R. Dr. |
|---|---|---|---|---|
| $3{\cdot}989 \cdot 10^{-2}$ | 91·85 | + 0·28 | 92·13 | 83·15 |
| $1{\cdot}960 \cdot 10^{-2}$ | 94·90 | + 0·14 | 95·04 | 90·25 |
| $9{\cdot}968 \cdot 10^{-3}$ | 96·79 | + 0·07 | 96·86 | 94·95 |
| $2{\cdot}503 \cdot 10^{-3}$ | 98·85 | + 0·02 | 98·87 | 98·52 |

Zunächst sei klargestellt, welche Unsicherheiten den Zahlen aus den oben besprochenen prinzipiellen Gründen anhaften können. Sehr einfach ist die Berücksichtigung einer eventuell vorhandenen echten Form der undissoziierten Säure. Unseren optischen Befund hierüber (siehe S. 371), kann man auch so aussprechen: die undissoziierte Säure enthält höchstens 0·4‰ einer Form, die ebenso stark absorbiert wie das Ion. Ein Dissoziationsgrad, der nach unserem Verfahren erhalten wird, könnte also um den Betrag $(1 - \alpha) \cdot 0{\cdot}0004$ zu hoch sein. Unser grösster Wert von $(1 - \alpha)$ ist kleiner als 0·1: Diese Korrektur ist also sicher zu klein, um Berücksichtigung zu verlangen.

Über die Frage, bei welchen Konzentrationen die Absorption des Pikrations beginnt von *Na*- und *H*-Ionen merklich verschieden beeinflusst zu werden, kann man nur folgende eingrenzende Betrachtung anstellen. Für den Fall, dass die in norm. *NaCl* bei 436 beobachtete Steigerung der Absorption (7·5%) auch für den Spektralbereich um 450 m$\mu$ gilt und linear mit der Konzentration verläuft, dass dagegen das *H*-Ion keinen Einfluss hat, kann man Korrekturen für die einzelnen $\alpha'$ berechnen. Die neuen, grösseren Dissoziationsgrade $\alpha''$, sind in Kolonne 4 der Tabelle 1 angegeben. Diese Werte weichen natürlich bei hohen Konzentrationen am meisten von $\alpha'$ ab, gerade die experimentell sichersten Werte werden am empfindlichsten hiervon berührt.

Für die weitere Diskussion haben wir die Werte $\alpha'$ als wahre Dissoziationsgrade benützt; ein linearer Verlauf der optischen Salzeffekte mit der Konzentration ist übrigens

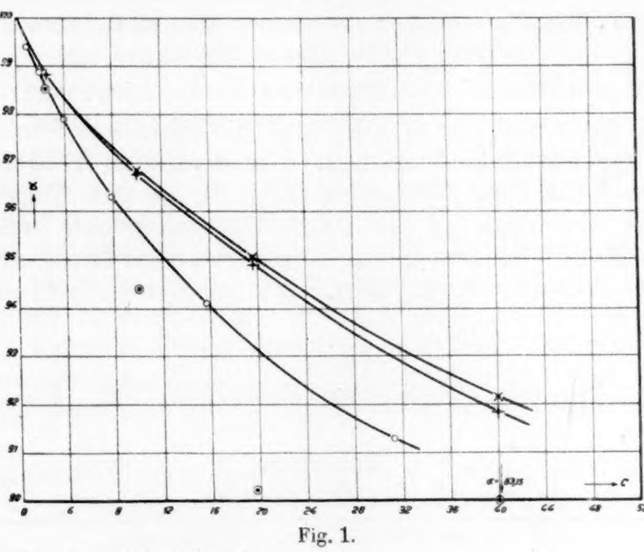


Fig. 1.

✛ $\alpha'$ feinkolorimetrisch.

✕ $\alpha''$ „

○ $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ nach Neale.

⊙ $\alpha$ aus der Dissoziationskonstante 0·164 (Rothmund-Drucker).

beim $NaNO_3$, das wir in der vorhergehenden Arbeit eingehender untersuchten, nicht vorhanden. Für viele wesentlichen Punkte sind auch die Unterschiede zwischen $\alpha'$ und $\alpha''$ ohne Bedeutung. Wir werden im folgenden stets mit $\alpha'$ rechnen, indem wir uns seines Charakters als zunächst noch vorläufigen Wertes bewusst bleiben.

Wir haben $\alpha'$ und $\alpha''$ in Fig. 1 als Funktion von $c$ aufgetragen; es ergeben sich glatte Kurven. Man sieht, wie wenig die Unterschiede zwischen $\alpha'$ und $\alpha''$ ausmachen, gegenüber den Abweichungen beider Werte von den Dissoziationsgraden früherer Autoren.

Es ist also diese Unsicherheit viel zu klein, um die Abweichungen zu erklären, die unsere Werte gerade von denen haben, die man bisher als beste Darstellungen der

Dissoziation der Pikrinsäure ansah. Wir geben — ohne hier auf die Frage der Temperaturabhängigkeit einzugehen — die Werte für $\alpha$ in Fig. 1 und Kolonne 5 Tabelle 1, wie sie sich aus der bei 18° von Rothmund und Drucker[1]) erhaltenen Konstanten 0·164 errechnen. Die Differenzen sind gerade bei unseren sichersten Werten enorm und durch Versuchsfehler oder Temperatureinfluss unmöglich zu erklären. Auch stimmen die aus allen vorliegenden Leitfähigkeitsversuchen bei 25° nach Arrhenius als $\frac{\lambda v}{\lambda \infty}$ berechneten Dissoziationsgrade nicht mit unseren Werten überein; unsere Zahlen sind durchweg grösser und diese Differenz nimmt zu, je grösser $c$ wird; die grössten bisher angegebenen Leitfähigkeitsdissoziationsgrade[2]) sind ebenfalls in Fig. 1 eingezeichnet.

## IV. Die Deutung der gefundenen Dissoziationsgrade. Diskussion der älteren Messungen.

### a) Die Dissoziationsfunktion $K_c$ der Pikrinsäure.

Bei einem Stoff, der so deutlich wie die Pikrinsäure den Charakter eines zwar verhältnismässig stark, aber doch sicher nicht vollständig dissoziierten Elektrolyten trägt, ist die erste Frage die, ob sich aus den Werten $\alpha$ eine Massenwirkungskonstante ergibt. Mit unseren Zahlen ist dies in sehr ausgesprochenem Masse nicht der Fall, wie Tabelle 2 deutlich zeigt. Wir nennen den Ausdruck

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c = K_c,$$

da er keine Konstante, sondern eine Funktion von $c$ ist, „Dissoziationsfunktion".

Tabelle 2.
$K_c$ für Pikrinsäure.

| $c$ | $K'_c = \frac{\alpha'^2}{1-\alpha'} \cdot c$ | $\log K'_c + 1$ | $K''_c = \frac{\alpha''^2}{1-\alpha''} \cdot c$ | $\log K''_c + 1$ |
|---|---|---|---|---|
| $3{\cdot}989 \cdot 10^{-2}$ | 0·4132 | 0·6162 | 0·4303 | 0·6339 |
| $1{\cdot}960 \cdot 10^{-2}$ | 0·3461 | 0·5392 | 0·3569 | 0·5526 |
| $9{\cdot}968 \cdot 10^{-3}$ | 0·2909 | 0·4637 | 0·2978 | 0·4739 |
| $2{\cdot}503 \cdot 10^{-3}$ | 0·2131 | 0·3286 | 0·2175 | 0·3375 |

Dieses Verhalten stellt im Rahmen der Arrheniusschen Theorie eine der typischen Anomalien der starken Elektrolyte dar. Die oben angeführten Unterschiede des kolorimetrischen Dissoziationsgrades und des Wertes $\frac{\lambda v}{\lambda \infty}$, sowie die Differenz aller anderen sonst gefundenen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 841 (1903).

[2]) Sidney M. Neale, Trans. Far. Soc. **17**, 505 (1921); diese Zahlen sind wahrscheinlich um 1% zu gross, vgl. S. 406.

Werte (Verteilung, Kryoskopie usw.) zeigt, wie ausgesprochen das anomale Verhalten bei diesem Elektrolyten in Erscheinung tritt.

Es wurde daher versucht, die von Bjerrum[1]) entwickelten Anschauungen über die Effekte der elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen auf unseren Fall anzuwenden. Das Ergebnis dieser im folgenden niedergelegten Diskussion ist, dass unsere Dissoziationsgrade im Rahmen der Bjerrumschen Anschauungen das gesamte Tatsachenmaterial über die physikalische Chemie der Pikrinsäure in einfacher und zusammenhängender Weise darstellen. Da es sich um einen in mancher Beziehung besonders günstig gelegenen Fall zur Entwicklung dieser noch nicht zu allgemeiner Anerkennung gelangten Ansichten handelt, werden im folgenden auch einige prinzipielle Gesichtspunkte zu besprechen sein. Insbesondere soll auf die Punkte verwiesen werden, denen gegenüber die bisher gebrauchten Anschauungen zu versagen scheinen.

Gilt dies von den in verdünnter Lösung angestellten Versuchen, so ist die neue Anschauung auf dem Gebiet konzentrierter Elektrolytlösungen darin der alten prinzipiell überlegen, dass sie hier ganz bestimmte Aussagen macht. Zur Prüfung, ob sich diese auch hier bestätigen und ob ein Anschluss an das Gebiet der verdünnten Lösungen existiert, sollen im letzten Teil die hierüber vorgenommenen Versuche mehr orientierenden Charakters besprochen werden. Auch sie stellen eine gute Bestätigung der erwähnten Anschauungen dar.

## b) Der Aktivitätskoeffizient und das osmotische Verhalten der Pikrinsäure in verdünnter Lösung.

### 1. Berechnung von $f_a$ aus den Werten $K_c$.

Wir nehmen mit Lewis an, dass man bei der Berechnung von chemischen Gleichgewichten prinzipiell den allgemeineren Begriff der Aktivität an Stelle der Konzentration benutzen muss. Die Aktivität ist in sehr verdünnten Lösungen proportional oder — bei passender Wahl der Einheiten — gleich der Konzentration[2]), im allgemeinen ist sie aber eine verwickeltere Funktion der Konzentrationen aller in Lösung befindlichen Molekülgattungen. Besonders wesentlich ist der

[1]) Über die historische Entwicklung der 1909 von Bjerrum skizzierten, einige Jahre später ausführlich entwickelten Theorie und ihren Ausbau, vgl. den Bericht von L. Ebert, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **18**, 134 (1922).

[2]) Vgl. zu diesen Fragen die Ausführungen von N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 406 (1923) und die entsprechenden Abschnitte des vorzüglichen Werkes, „Thermodynamik" von G. N. Lewis und M. Randall.

Einfluss von gelösten Ionen, der sich durch seine deutlich bemerkbare Grösse auszeichnet: die Anwesenheit von Ionen lässt die Aktivität von Neutralmolekülen steigen (Aussalzeffekt); relativ noch viel stärker ist die vermindernde Wirkung von Ionen auf die Aktivität von Ionen selbst. Während man den zuerst genannten Effekt in verdünnten Lösungen meistens vernachlässigen darf, ist dies bei dem zweiten nicht der Fall. Trifft dies zu, dann lautet die Gleichung für das Dissoziationsgleichgewicht der Pikrinsäure:

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{\text{Pikr.}^-}}{a_{(H\,\text{Pikr.})}} = K,$$

wo $K$ aus thermodynamischen Gründen eine Konstante ist und daher als thermodynamische Dissoziationskonstante bezeichnet werden soll.

Nach dem eben Gesagten kann man setzen:

$$a_{(H\,\text{Pikr.})} = c_{(H\,\text{Pikr.})} = c \cdot (1 - \alpha),$$

$$a_{H^+} = c_{H^+} \cdot f_{a_{H^+}} = c \cdot \alpha \cdot f_{a_{H^+}},$$

$$a_{\text{Pikr.}^-} = c_{\text{Pikr.}^-} \cdot f_{a_{\text{Pikr.}^-}} = c\ \ \alpha \cdot f_{a_{\text{Pikr.}^-}}.$$

Hierdurch bekommen wir:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c \cdot f_{a_{H^+}} \cdot f_{a_{\text{Pikr.}^-}} = K; \tag{2}$$

ist

$$f_{a_{H^+}} \cdot f_{a_{\text{Pikr.}^-}} = f_a^2, \tag{2a}$$

dann ist

$$K_c \cdot f_a^2 = K; \tag{2b}$$

der Mittelwert $f_a$ sei zunächst als Aktivitätskoeffizient der Pikrinsäure bezeichnet. Da nach den eindeutigen Ergebnissen einer grossen Anzahl experimenteller Arbeiten $f_a$ von stark dissoziierten Elektrolyten durch Steigerung der Ionenkonzentration kleiner wird, ist also die Zunahme von $K_c$ mit der Konzentration des Elektrolyten im Sinne dieser Anschauung zu erwarten.

Für den Koeffizienten $f_a$ von starken Elektrolyten hat schon vor mehreren Jahren Bjerrum eine einfache Formel gegeben, die für solche mit einwertigen Ionen lautet:

$$-\log f_a = a\sqrt[3]{c_{\text{Ion}}}, \tag{3}$$

wo $c_{\text{Ion}}$ bei uns ist:

$$c_{H^+} + c_{\text{Pikr.}^-} = 2 \cdot c \cdot \alpha.$$

Diese im Gebiet der Verdünnung von etwa 0·005 bis 0·1 bei einwertigen Ionen bewährte Formel[1]) trägt zwar empirischen Charakter; überraschenderweise fand sich aber, dass eine von Debye und Hückel gerade für dieses Gebiet theoretisch gefundene komplizierte Formel sich durch eine so einfache Funktion sehr gut wiedergeben lässt[2]). Die Extrapolation auf Null scheint nach den Ergebnissen der eben zitierten Notiz besonders dann zuverlässig zu sein, wenn die beiden Ionen ein möglichst ähnliches Verhalten zeigen, also z. B. beide gleichwertig sind usw.

Logarithmiert man (2b) und setzt (3) ein, dann folgt:

$$\left.\begin{aligned}\log K_c &= \log K_0 + 2a\sqrt[3]{c_{\mathrm{Ion}}}\\ &= \log K_0 + 2\sqrt[3]{2}\cdot a\sqrt[3]{c\cdot\alpha}.\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Wir schreiben hier ausdrücklich $K_0$ an Stelle von $K$, da es sich bei $K_0$ um den Wert handelt, der sich als Extrapolation auf $c_{\mathrm{Ion}} = 0$ ergibt, wenn für ein bestimmtes, begrenztes Konzentrationsintervall die Formel (3) benutzt wird. Es ist theoretisch[3]) und experimentell[4]) wohl als sichergestellt anzusehen, dass im Bereich unter 0·005 norm. (3) nicht mehr gilt, so dass also $K$ von $K_0$ etwas verschieden sein kann. Immerhin kann (4) als einfache Darstellung der Versuchswerte dienen und zur Interpolation der zwischen ihnen liegenden Dissoziationsgrade wie für eventuelle Extrapolationen im Bereich von $c = 0{\cdot}005$ bis $c \sim 0{\cdot}15$ Verwendung finden.

Ob für unsere Werte $K'_c$ die Beziehung (4) gilt, wurde graphisch geprüft, indem $\log K'_c$ als Funktion von

$$\sqrt[3]{c\cdot\alpha} = \frac{1}{\sqrt[3]{2}}\cdot\sqrt[3]{c_{\mathrm{Ion}}}$$

aufgetragen wurde. Tatsächlich liegen die Werte der drei höchsten Konzentrationen zusammen mit einem Werte, der in 0·116 norm. *HCl* als Anschluss gewonnen wurde auf einer Geraden, d. h. die unregelmässigen Abweichungen von der Geraden überschreiten kaum die nach den diskutierten wahrscheinlichen Fehlern in $\alpha$ zu erwartenden Fehler in $K_c$. Aus diesen vier Paaren zusammengehöriger Werte von $c\cdot\alpha$

---

[1]) An neueren Untersuchungen, wo diese Beziehung zur Deutung von Gleichgewichten benützt wurde, seien genannt (ältere vgl. bei L. Ebert, loc. cit.). E. Larsson, Zeitschr. f. anorg. Chemie **125**, 281 (1922); Doktor-Diss., Lund 1924; E. Schreiner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **121**, 321 (1922), **122**, 201 (1922). Warburg, Biochem. Journ. **16**, 233 (1922); C. Faurholt, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr. Mat. Fys. Medd. **3**, Heft 20, 50—60 (1921); Doktor-Diss., Kopenhagen 1924; N. Bjerrum, A. Unmack und L. Zechmeister, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr. Mat. Fys. Medd. **5**, Nr. 11, 1924.

[2]) L. Ebert, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 65 (1924).

[3]) P. Debye und E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185 (1923).

[4]) J. N. Brönsted und V. La Mer, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 555 (1924).

und $K_c$ wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate als empirische Darstellung von $K_c$ folgende Formel ermittelt:

$$\left.\begin{aligned}\log K_c &= 0{\cdot}180 - 1 + 1{\cdot}307\,\sqrt[3]{c\cdot\alpha}\\ &= 0{\cdot}180 - 1 + 2\cdot 0{\cdot}519\,\sqrt[3]{c_{\mathrm{Ion}}}.\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Es ist also:

$$K_0 = 0{\cdot}1514;\quad a = 0{\cdot}519;\quad \log f_a = -\,0{\cdot}519\,\sqrt[3]{c_{\mathrm{Ion}}}. \quad (5\,a)$$

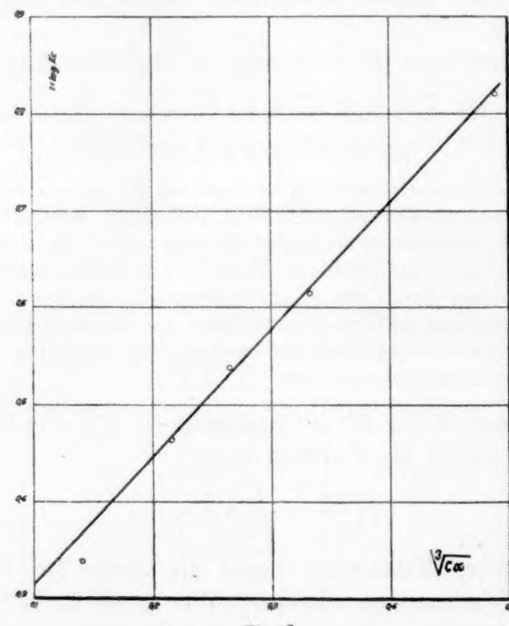



Fig. 2.

Wie die graphische Darstellung (Fig. 2) zeigt, liegt unser Wert für $c = 0{\cdot}002503$ ausserhalb der Fehlergrenzen deutlich unterhalb der Geraden; dort ist auch die Darstellung durch (5) nicht mehr zulässig. Die Frage, wie weit $K_0$ von $K$ verschieden ist, würde sich nur durch Häufung der recht mühsamen Beobachtungen des Dissoziationsgrades im Bereich 0·001 bis 0·01 entscheiden lassen, da hier eine Beziehung von der Form:

$$\log f_a = -\,b\cdot\sqrt{c_{\mathrm{Ion}}} \quad (6)$$

gilt. Für die Deutung der bisher angestellten Versuche hat aber diese Kenntnis keine wesentliche Bedeutung, da (5) die Werte von $\alpha$ für den wichtigsten Konzentrationsbereich liefert. $K$ wird nicht viel von $K_0$ verschieden sein; an anderer Stelle (loc. cit.) wurde gefunden, dass eine Extrapolation auf $c_{\mathrm{Ion}} = 0$ von $f_a$ nach der $\sqrt[3]{c}$-Formel meistens sehr gut ausfällt. Jedenfalls kann die Abweichung nach allen Analogiefällen kaum mehr als wenige Prozente betragen.

Die Ermittelung von $\log f_a$ aus dem Gang von $K_c$ mit der Konzentration ist bei diesen Versuchen besonders einfach, weil der kolorimetrische Vergleich direkt die Konzentration der Ionen liefert; die meisten anderen Methoden, die zur Messung elektrochemischer Gleichgewichte in Lösungen reiner Säuren dienen, liefern nur die Aktivitäten der Ionen und die Bestimmung von $f_a$ auf diesem Wege ist dann nur durch ein — oft nicht einfaches — Näherungsverfahren möglich. Dies gilt auch für die Errechnung von $K_0$, bzw. $f_a$ aus Messungen an Puffergemischen[1], wenn es sich auch hier um eine leicht zu fassende Korrektur zu handeln pflegt.

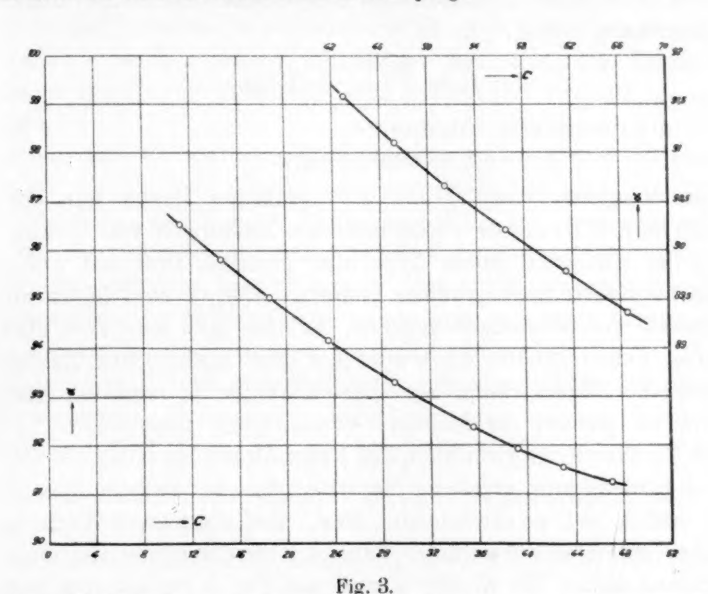


Fig. 3.
Dissoziationsgrade (in %) der Pikrinsäure gegen Säurekonzentrationen (in Millimol/Liter).

Umgekehrt ist die Berechnung von $\alpha$ für eine bestimmte Totalkonzentration $c$ der Säure aus (5) etwas umständlich: man muss eine bestimmte Ionenkonzentration $c$ annehmen und hieraus $K_c$ nach (5) gewinnen; dann berechnet man aus

$$K_c = \frac{(c\,\alpha)^2}{c\,(1-\alpha)}$$

und $c\alpha$ den Wert $c\,(1-\alpha)$ und findet die Totalkonzentration als $c\alpha + c\,(1-\alpha)$. Wir haben zum Zwecke der weiteren Diskussion eine Reihe von solchen Wertepaaren $\alpha$ und $c$ zum bequemen Gebrauch in Fig. 3 aufgetragen. Da die Löslichkeit der Pikrinsäure unter 30° den Wert von 0·07 nicht übersteigt, wurde die Darstellung nur bis zu dieser Konzentration ausgedehnt. Für Konzentrationen unter 0·01 wird man besser Fig. 1 benützen, für 0·01 bis 0·04 sind Fig. 1 und 3 praktisch identisch, für $c > 0{\cdot}04$ ist Fig. 3 zu gebrauchen.

---

[1] Siehe hierzu z. B. die Rechnungen bei E. Larsson, loc. cit.

## 2. Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung.

Die neueren Ansichten liefern für den thermodynamischen Zusammenhang zwischen den Aktivitäten von Ionen und ihrem osmotischen Verhalten eine einfache Formulierung[1]. Für die Gefrierpunktserniedrigung $\Delta t$ lautet in unserem Falle die Gleichung:

$$\Delta t = 1{\cdot}86 \cdot c\,[2 \cdot \alpha \cdot f_0 + (1 - \alpha)], \tag{7}$$

$f_0$ ist der osmotische Koeffizient des Elektrolyten und steht in einfachem Zusammenhang mit $f_a$. Es ist[1])

$$1 - f_0 = \frac{2{\cdot}303}{4} \cdot \alpha \cdot \sqrt[3]{c_{\mathrm{Ion}}}, \tag{8}$$

also für die dissoziierte Pikrinsäure:

$$1 - f_0 = 0{\cdot}299\, \sqrt[3]{c_{\mathrm{Ion}}}. \tag{8a}$$

Zum Vergleich von (7) mit der Erfahrung liegen nur die von Rothmund und Drucker veröffentlichten Messungen von Osaka vor, die mit der Hausrathschen Apparatur gemacht sind und wohl eine gewisse Sicherheit beanspruchen können. A. a. O. sind leider nur die Endresultate der Messungen gegeben, so dass man kein Bild über die möglichen Fehler erhält. Dass aber bei den Osakaschen Zahlen mit abnehmender Konzentration am ehesten Fehler zu erwarten sind, die auf eine zu grosse beobachtete Erniedrigung hinauslaufen, zeigen deutlich die Werte der zwei kleinsten Konzentrationen (etwa $c = 0{\cdot}0046$), die eine Erniedrigung ergeben, die über der bei vollständiger Dissoziation und $f_0 = 1$ zu erwartenden liegt. Auf diese zwei Werte haben wir daher zunächst verzichtet. Tabelle 3 vereinigt die Resultate unserer Berechnung. Die Werte $\alpha$ sind aus Fig. 3 entnommen und auf 0·1 % abgerundet.

Tabelle 3.
Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung der Pikrinsäure in wässeriger Lösung.

| $c$ (in Millimolen) | $\alpha$ | $c_{\mathrm{Ion}}$ (Millimole) | $f_0$ | $\Delta t$ ber. | $\Delta t$ exp. | Abweichungen in 0·001° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 42·18 (kryohydr. P.) | 91·7 | 77·36 | 0·873 | 0·1302 | 0·1324 | − 2·2 |
| 17·85 | 95·2 | 33·98 | 0·903 | 0·0587 | $0{\cdot}0601_4$ | − 1·4 |
| 16·24 | 95·5 | 31·01 | 0·906 | 0·0536 | $0{\cdot}0549_3$ | − 1·3 |
| 13·84 | 95·95 | 26·56 | 0·911 | 0·04604 | $0{\cdot}0486_4$ | − 2·6 |
| 11·49 | — | — | — | — | $0{\cdot}0414_0$ | — |
| 11·45 | 96·4 | 22·08 | 0·916 | 0·03840 | $0{\cdot}0408_2$ | − 2·4 |
| 8·39 | 97·1 | 16·29 | 0·924 | 0·02830 | $0{\cdot}0308_3$ | − 2·5 |

[1]) Ausführliche Behandlung hat dieser Zusammenhang durch N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 406 (1923) erfahren.

Man sieht, dass der Gang von $\Delta t$ mit der Konzentration gut wiedergegeben wird; die systematische Abweichung von etwa 0·002° kann verschiedene Ursachen haben.

Einerseits muss man bedenken, dass wir diese Werte für etwa 0° aus einem für 25° geltenden $f_0$ erhalten haben und dass diese Grösse zweifellos Veränderungen mit der Temperatur unterliegt, ebenso wie auch die Dissoziationsgrade selbst anders sein können; d. h. alle einzelnen in der Klammer von Gleichung (7) stehenden Grössen können sich ändern. Nach unseren Auffassungen bestimmen die Temperaturfunktionen zweier voneinander unabhängiger Grössen diese Änderungen.

a) Die von $K$, der thermodynamischen Dissoziationskonstante; sie ist durch die absolute Grösse der Dissoziationswärme $Q$ der Pikrinsäure bestimmt; als Phenol[1] kann man bei ihr auf einen relativ hohen Wert von $Q$ gefasst sein, d. h. maximal wohl um 7000—8000 cal.[2] Dies würde bedeuten, dass sie bei 0° eine merklich schwächere Säure sein müsste als bei 25° und man müsste also eher noch niedrigere $\Delta t$, als es die von uns berechneten sind, erwarten.

b) Die von $f_0$, des osmotischen Koeffizienten. Hierüber lässt sich wenig aussagen, Brönsted[3] fand eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit für $KCl$ um 20°; aus den Debye-Hückelschen Formeln, wo sich [loc. cit. S. 197, Formel (38)] $1 - f_0$ als proportional $\frac{1}{(DT)^{3/2}}$ ergibt, würde etwa folgen:

Bei Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstanten:

$$\frac{f_0^{0°}}{f_0^{25°}} = 0.93$$

ohne diese Berücksichtigung:

$$\frac{f_0^{0°}}{f_0^{25°}} = 1.08.$$

Andererseits scheint es einfacher, anzunehmen, dass die regelmässige Diskrepanz von systematischen Versuchsfehlern herrührt, zu-

[1] Aus der Zusammenstellung von Lundén in der 5. Aufl. der Landolt-Börnsteinschen Tabellen (S. 1576 ff.) geht hervor, dass alle sauren $OH$-Gruppen ganz wesentlich höhere Dissoziationswärmen besitzen, als Karboxylgruppen. Dieses Verhalten wird durch Substitution ersichtlich nur wenig beeinflusst.

[2] Warum wir dem von S. M. Neale [Trans. Far. Soc. **17**, 505 (1921)] abgeleiteten viel geringeren Wert keine Bedeutung beimessen können, wird aus den Ausführungen im Abschnitt über Leitfähigkeit hervorgehen.

[3] J. N. Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 139 (1922).

mal dann die ganze Osakasche Messungsreihe eine gute Darstellung erfährt; wir nehmen einen konstanten Fehler von 0·002° an und erhalten dann folgende korrigierte Zusammenstellung. Besonders spricht für diese Deutung, dass die — sonst sinnlosen — Resultate der grössten Verdünnungen sehr gut in die Reihe passen.

| $c$ (Millimole) | 42·2 | 17·85 | 16·24 | 13·84 | 11·45 | 8·39 | 4·60 | 4·56 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ ber. (in 0·001°) | 130·2 | 58·7 | 53·6 | 46·04 | 38·40 | 28·30 | 15·9 | 15·8 |
| $t$ exp. korr. (in 0·001°) | 130·4 | 58·14 | 52·93 | 46·64 | 38·82 | 28·83 | 15·56 | 15·63 |

Wenn man das Ergebnis dieser Diskussion mit dem Vergleich desselben Materials bei Rothmund und Drucker, loc. cit. S. 844, zusammenhält, so fällt in die Augen, dass dort weder der Gang der aus den kryoskopischen Daten berechneten Dissoziationsgrade mit dem zusammenfällt, den die mit der Konstante 0·164 berechneten zeigen, noch dass irgendwo die numerischen Werte eine befriedigende Übereinstimmung aufweisen. Bei grossen Verdünnungen rücken sie zwar aus naheliegenden Gründen näher aneinander; aber gerade dort, wo die kryoskopischen Messungen am zuverlässigsten sind, ist die Diskrepanz sehr gross; bei $c = 42·2$ Millimol beträgt sie 20 %! Aus unserer Berechnung ergibt sich hier ohne irgendeine Hilfsannahme ein Fehler von 1·7 %, ausserdem folgt eine gute Darstellung des Ganges von $\Delta t$ mit $c$ ebenso; macht man die nach dem — sonst sinnlosen — Ergebnis der Messungen an verdünntesten Lösungen, plausible Annahme, dass eben dieser Fehler bei der grössten Konzentration reell ist, dann folgt eine Darstellung der Osakaschen Zahlen, die in keiner Weise zu wünschen übrig lässt.

Von diesem Standpunkt aus scheinen sich die Temperatureinflüsse auf $K$ und $f_0$ zu einer Kompensation im Ergebnis von $\Delta t$ zu superponieren[1]).

### 3. Die Grösse der Aktivitätskonstante, ihre Bedeutung und ihr Zusammenhang mit anderen Eigenschaften des Pikrations.

Schon auf den ersten Blick scheint die durch die Grösse $a$ charakterisierte Variation von $K_c$ mit $\sqrt[3]{c_{\text{Ion}}}$ überraschend gross zu sein (siehe

[1]) Eine ebullioskopische Bestimmung von Knecht und Batey, Journ. Chem. Soc. **101**, 1192 (1912) zeigt ein auffallendes Verhalten: mit steigender Konzentration nimmt die molekulare Erhöhung zu. Doch sind diese gelegentlichen Bestimmungen für eine quantitative Diskussion viel zu wenig genau. Sorgfältige Wiederholung und Ausdehnung ähnlicher Messungen wären sehr wünschenswert, allerdings wäre wohl hier die Pikrinsäure wesentlich stärker als bei 25°.

Tabelle 2). Dies ist auch tatsächlich im Vergleich mit anderen Elektrolyten der Fall. Man sieht dies am besten aus einer Reihe von Konstanten $a$, die aus den von Noyes und Falk[1]) sorgfältig empirisch ermittelten osmotischen Grössen $b$ folgen (bei Noyes und Falk, loc. cit. sind die Werte $2b$ aufgeführt); es ist ja $a = \frac{4}{2{\cdot}303} \cdot b$ [siehe Gleichung (8)]; $M$ bedeutet ein einwertiges Kation.

| Salz | $MCl$, $MBr$ | $NaClO_3$, $NaBrO_3$ | $KClO_3$, $KCrO_3$ | $NaJO_3$, $KJO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| $a$ | 0·254 | 0·290 | 0·363 | 0·391 |

Aus (2a) und (3) folgt, dass $\log f_a$ als arithmetisches Mittel von $\log f_{a_{H^+}}$ und $\log f_{a_{\text{Pikr.}^-}}$ aufzufassen ist und dass gilt:

$$a = \frac{a_{H^+} + a_{\text{Pikr.}^-}}{2}.$$

In erster Näherung kann man annehmen, dass $f_{a_{H^+}}$, d. h. $a_{H^+}$ nur von der Totalionenkonzentration[2]) abhängt und nur in geringem Masse von der Natur der anderen vorhandenen Ionen. $a_{H^+}$ ist aber, besonders für Lösungen mit einwertigen Anionen, ganz gut bekannt; es beträgt um 0·2. Hieraus folgt für: $a_{\text{Pikr.}^-} \sim 0{\cdot}84$, ein Wert, der für ein einwertiges Ion ganz enorm gross ist[3]). Man sieht dies gut aus der folgenden Tabelle; es sind dort die Werte von $a$ der Anionen der oben verzeichneten Salze aufgeführt; berechnet sind sie unter der Annahme, dass $a_{HCl} = a_{NaCl}$ usw. und $a_{H^+} = 0{\cdot}2$, was nur eine Annäherung darstellt; doch bleibt die relative Reihenfolge die gleiche.

| Anion | $Cl'$, $Br'$ | $ClO'_3$ | $JO'_3$ | $HCO_3$[4]) | Pikrat |
|---|---|---|---|---|---|
| $a_{\text{Anion}}$ | 0·304 | 0·380 | 0·582 | 0·45 | 0·84 |

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1030 (1910).

[2]) Im allgemeinen Falle ist nach Lewis und Debye-Hückel der Ausdruck der Ionenstärke zu benützen.

[3]) Lewis und Randall [Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1116 (1921)] haben Werte für $f_a$ (dort $\gamma$ genannt) aus den Rothmund-Druckerschen Verteilungsmessungen angegeben. Aus unseren Ausführungen im Abschnitt über heterogene Gleichgewichte wird man sehen, dass diese Zahlen vielleicht eine andere Bedeutung haben als unser $f_a$. Doch zeigen auch diese Werte $\gamma$ eine stärkere Abhängigkeit von der Ionenkonzentration als z. B. die entsprechenden von $HCl$; nach Lewis und Randall ist z. B. bei $c \sim 0{\cdot}02$

$$\gamma_{\text{Pikrinsäure}} = 0{\cdot}86; \quad \gamma_{HCl} = 0{\cdot}894.$$

[4]) Warburg, loc. cit.

Dieses zunächst etwas befremdliche Resultat ist, worauf zunächst verwiesen sei, in verschiedener Weise experimenteller Prüfung fähig. Erstens liessen sich Elektroden zweiter Art mit einem schwerlöslichen Pikrat zu Messungen der freien Bildungsenergie der Pikrinsäure selbst, bzw. in Pikratkonzentrationsketten zur Aktivitätsmessung des Pikrations verwerten[1]). Zweitens könnte man die Beeinflussung der Löslichkeit schwer löslicher Pikrate durch Salzzusatz dazu heranziehen und drittens müssten die Pikrate eine viel stärkere Abnahme der molekularen Gefrierpunktserniedrigung mit der Salzkonzentration zeigen, als z. B. $KCl$, $KNO_3$ oder sogar $KJO_3$. Kryoskopische Versuche an Pikraten in der Literatur aufzufinden, war uns bisher nicht möglich; ebenso wenig konnten solche Versuche entsprechend grosser Genauigkeit angesetzt werden. Ihre Ausführung wäre von grossem Interesse.

Wie weit die Annahme von der Unabhängigkeit der Grösse $a_{H^+}$ von anderen Ionen richtig ist, wurde durch elektrometrische Bestimmung der $H^+$-Aktivität in wässerigen Pikrinsäurelösungen geprüft[2]), nachdem auch elektrometrische Messungen nicht aufgefunden wurden.

Hierzu wurde — da Platinschwarz in Gegenwart von Wasserstoff durch die Reduktion der Pikrinsäure zu Störungen Anlass geben kann[3]) — die Biilmannsche Chinhydronelektrode[4]) benützt. Gemessen wurde gegen eine 3·5 norm. Kalomelektrode, deren Potential gegen eine $Pt$-Elektrode der $H^+$-Aktivität Eins zu 249·0 Millivolt mit etwa 0·2 Millivolt Unsicherheit bekannt war. Das Oxydationspotential der Chinhydronelektrode bei 25° gibt Biilmann (loc. cit. S. 50) zu 699 Millivolt. Dieser Wert wurde in Kontrollmessungen vollkommen bestätigt, womit die Reinheit des Präparates gleichzeitig festgestellt war. Für die $H^+$-Aktivität $a_{H^+}$ in irgendeiner Lösung, die das Potential $\Pi$ in Millivolt zeigt, gilt also die Formel:

$$-\log a_{H^+} = \frac{450 \cdot 0 - \Pi}{59 \cdot 1}.$$

Das Flüssigkeitspotential wurde durch Zwischenschaltung einer 3·5 norm. $KCl$-Brücke eliminiert.

Die Messung geschah bei 25 ± 0·05° in einem Wasserthermostaten; zur Potentialmessung diente eine Kombination eines Wolffschen Kompensators (Ablesungen auf 0·01 Millivolt) mit einem Siemens-Halskeschen Spiegelgalvanometer. Vorversuche zeigten alle Vorzüge der Chinhydronelektrode: rasche Einstellung des Potentials und vorzügliche Konstanz; ausserdem eine sehr befriedigende Reproduzierbarkeit, auch mit verschiedenen Platindrähten. Die Unsicherheit der endgültigen Werte dürfte 0·2—0·5 Millivolt betragen. Die Tabelle 4 gibt einen Überblick über alle Messungen.

---

[1]) Vgl. J. N. Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 284 (1911).

[2]) Diese Messung konnte, dank des freundlichen Entgegenkommens von Professor N. Bjerrum, im Chem. Labor. der Kgl. Tierärztl. und Landwirtschaftl. Hochschule zu Kopenhagen vorgenommen werden.

[3]) Vgl. J. N. Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 284 (1911).

[4]) Festschrift der Kgl. Universität Kopenhagen 1920, S. 34ff.; Trans. Far. Soc. XIX, Nr. 54 (1924).

## Tabelle 4.

Elektrometrische Bestimmung von $a_{H^+}$ in wässerigen Pikrinsäurelösungen bei 25°.

| $c$ (Millimole) | $Pt$-Elektr. | $\Pi$ | $-\log a_{H^+}$ | $a_{H^+}$ (in Millimol) |
|---|---|---|---|---|
| 40·07 | Nr. II<br>Nr. III<br>Nr. III | 359·8<br>359·9<br>359·7 | 1·525 | 29·85 |
| 9·65 | Nr. II<br>Nr. III | 327·4<br>327·3 | 2·076 | 8·39 |
| 3·22 | Nr. III<br>Nr. II | 300·1<br>299·8 | 2·538 | 2·897 |
| 0·808 | Nr. III<br>Nr. III | 265·9<br>265·8 | 3·117 | 0·764 |

Nach der Arrheniusschen Theorie müsste $\frac{a_{H^+}}{c} = \gamma$ der wahre Dissoziationsgrad der Säure sein; des Interesses halber notieren wir diese Werte in Spalte 2 unsere Tabelle 5. Sie enthält in Spalte 3 die wahre $H^+$-Ionenkonzentration nach unserer Fig. 1 bzw. Fig. 3; in Spalte 4 den Aktivitätskoeffizienten des $H^+$-Ions in Pikrinsäurelösung, berechnet aus der elektrometrischen Messung.

## Tabelle 5.

$f_{a_{H^+}}$ in Pikrinsäurelösungen.

| $c$ (Millimole) | $\gamma$ | $c_{H^+} = c \cdot \alpha$ | $f_{a_{H^+}} = \frac{a_{H^+}}{c_{H^+}}$ | $-\log f_a$ | $-\frac{\log f_a}{\sqrt[3]{c_{\text{Ion}}}} = a$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 40·07 | 0·745 | 36·8 | 0·812 | 0·091 | 0·22 |
| 9·65 | 0·839 | 9·35 | 0·898 | 0·048 | 0·18 |
| 3·22 | 0·900 | 3·18 | 0·912 | 0·040 | 0·22 |
| 0·808 | 0·946 | 0·804 | 0·951 | 0·022 | 0·19 |
| | | | | Mittelwert: | 0·20 |

Bei der beträchtlichen Empfindlichkeit von $a$ gegen Fehler in $\Pi$ und in Anbetracht der Tatsache, dass es sich nur um eine einzige Messungsreihe handelt, ist die Konstanz von $a$ in Spalte 6 recht befriedigend. Diese Messungen zeigen also, dass tatsächlich keine merkliche Wirkung des Pikrations auf die Aktivität von $H^+$ besteht. Dies lehrt auch ein Blick auf die Zahlen, die G. N. Lewis und M. Randall[1]) für den Aktivitätskoeffizienten von $H^+$ geben.

Man muss also den abnormen Wert der Aktivitätskonstante der Pikrinsäure praktisch vollständig auf Kosten einer ungewöhnlich grossen

[1]) Thermodynamics, S. 382 Tabelle.

Konstante des Pikrations setzen[1]). Es fragt sich, welche atomistische Bedeutung eine besonders grosse Konstante $a$ hat und ob diese Bedeutung einen vernünftigen Zusammenhang mit unseren sonstigen Kenntnissen über das Verhalten des Pikrations erkennen lässt.

N. Bjerrum hat in einer wichtigen Arbeit[2]) den Versuch einer einfachen Deutung der Grösse $a$ gemacht und bringt sie in Zusammenhang mit dem „Radius" der Ionen. Man kann, da dieser tatsächlich nur als ein für die elektrostatische Wirkung der Ionenladung charakteristischer Parameter aufgefasst werden kann, sagen, dass $a$ ein Mass ist für die relative Stärke der elektrostatischen Wirkung eines Ions. Bjerrum verknüpft die verhältnismässige Grösse von $a$ bei solchen Ionen wie $NO_3$, $JO_3$ usw. gegenüber z. B. $Na^+$ mit dem unsymmetrischen Bau der erstgenannten, wodurch die wirksame Ladung nahe an die „Oberfläche" des Ions gerückt wird, und stärkere Effekte bedingt, als wenn sie im Mittelpunkt eines gleich grossen symmetrischen Ions sässe. Es zeigt sich also schon bei diesen recht einfachen Ionen, dass die Definition eines „Radius" nicht zur Beschreibung der elektrostatischen Eigenheiten eines Ions genügt, sondern dass man hierzu Annahmen machen muss über feinere Einzelheiten der Lagerung der Ladung im Ion. Von diesem Standpunkt aus wird der grosse Zahlenwert der Konstante $a$ beim Pikration verständlich, denn seine Struktur ist offensichtlich stark unsymmetrisch[3]); ob diese Unsymmetrie allein massgebend ist, oder ob auch die — chemisch ja oft auffallend wirksamen — Nitrogruppen mitbeteiligt sind, könnten vergleichende Aktivitätsstudien an Phenol und den niederen Nitrophenolen entscheiden.

Ist hiernach im Rahmen der bisher vorliegenden Erfahrungen über Ionenstruktur der hohe Wert von $a$ verständlich, so werden andererseits eigentümliche Eigenschaften des Pikrations in vernünftigen Zusammenhang gebracht, die bisher isoliert und unerklärt erscheinen mussten. So sei erinnert an die im Vergleich zu anderen einwertigen

---

[1]) Eine Ausdehnung und Verfeinerung der hier beschriebenen Aktivitätsmessungen erschiene aus dem Grunde wichtig, weil eine Beeinflussung der Aktivität eines Ions durch ein anderes vermutlich dann besonders stark sein wird, wenn das zweite eine möglichst verschiedene elektrostatische Wirksamkeit hat; an solchen Elektrolyten könnte man die Grenze, bis zu der eine Additivität von Aktivitäten besteht, mit grösserer Schärfe festlegen als bisher möglich war.

[2]) N. Bjerrum, Zeitschr. f. anorg. Chemie **129**, 323 (1923).

[3]) Über die experimentelle Kennzeichnung der Unsymmetrie von Molekülen der Pikrinsäure in Lösungen siehe auch The Svedberg Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **12**, 129 (1915).

Anionen merkwürdig intensiven Wirkungen, die das Pikration bei der Fällung von Kolloiden zeigt. Diese von Freundlich[1]) als besonders ausgeprägte „elektrotonische Wirkung“ bezeichnete Eigenheit wird in einer ausführlichen Arbeit von Gann[2]) dahin zusammengefasst, dass das Verhalten des Pikrations aus dem der einwertigen Ionen herausfällt und den Gesetzmässigkeiten folgt, die sonst für mehrwertige Ionen massgebend sind. Dass diese Vorgänge wesentlich elektrostatischer Natur sind, steht jetzt wohl fest und dies Ergebnis heisst also ganz im Einklang mit unseren Aussagen: das Pikration wirkt elektrostatisch vergleichbar stark einem zweiwertigen (symmetrischen) Ion. Damit kann im Zusammenhang stehen das ausgeprägte adsorptive und kapillaraktive Verhalten des Pikrations[3]).

Ein anderer Effekt, der mit der starken elektrostatischen Wirkung des Pikrations zusammenhängen kann, ist der — in der vorhergehenden Arbeit studierte — Einfluss verschiedener Ionen auf die Lichtabsorption des Pikrations. So weit aus dem noch erst orientierenden Material zu ersehen, ist dieser Einfluss wesentlich durch die elektrostatische Wirkung der zugesetzten Kationen bedingt, und es folgen reizvolle Aufgaben aus der Fragestellung, wie solche Effekte von dem Bau des gefärbten Ions abhängen und ob die Beeinflussbarkeit symbat mit der Aktivitätskonstante sich verhält. Vergleichende Versuche über die Lichtabsorption der verschiedenen Nitrophenolationen im Zusammenhang mit den oben erwähnten Aktivitätsstudien können zu dieser Frage Material liefern. —

Es scheint uns ein wesentlicher Gewichtspunkt bei der Beurteilung der neueren Ansichten über die elektrolytische Dissoziation zu sein, dass sie die Möglichkeit eröffnen, eine ganze Reihe von recht verschiedenartigen Eigenschaften der Ionen aus einer einfachen einheitlichen Grundvorstellung zu erklären. Solche Möglichkeiten bieten auch der weiteren experimentellen Erforschung neue Fragestellungen und in beiden Hinsichten scheinen die neuen Ansichten der klassischen Dissoziationstheorie wesentlich überlegen.

---

[1]) Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 401, 580, 653. Siehe auch A. Brossa u. H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 306 (1914).

[2]) Kolloidchem. Beihefte **8**, 63 ff. (1916).

[3]) Siehe hierüber die Arbeiten von F. v. Lerch, Ann. d. Phys. **9**, 434 (1902); W. A. Patrick, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 557 (1914); E. Baur u. S. Kronmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 81 (1916); H. Freundlich u. A. Gyemant, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 182 (1922); L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Zeitschr. **97**, 57 (1919).

c) Gleichgewichte mit Pikrinsäure in wässeriger Lösung.

**1. Homogene Gleichgewichte.**

In Ionengleichgewichten zeigt die Pikrinsäure wegen des grossen Wertes von $K_0$ und des raschen Anstiegs von $K_c$ mit $c_{Ion}$ ein eigentümliches Verhalten, das für die Schwierigkeiten der Bestimmung von Dissoziationsgraden, bzw. -funktionen starker Elektrolyte charakteristisch ist. Man könnte daran denken, die Stärke z. B. solcher Säuren durch Untersuchung von Gleichgewichtsgemischen aus Säure + Salz, oder aus Säure + $HCl$ (als typischer sehr starker, d. h. praktisch vollständig dissoziierter Säure) zu messen. Dies entspräche folgenden zwei Fällen:

a) Säure + Salz; gemessen wird $[H^+]$ (z. B. elektrometrisch):

$$\frac{[H^+]}{[H\,\text{Pikr.}]} = \frac{K_c}{[\text{Pikr.}^-]}.$$

b) Säure + $HCl$; gemessen wird [Pikr.] (spektrophotometrisch):

$$\frac{[\text{Pikr.}]}{[H\,\text{Pikr.}]} = \frac{K_c}{[H^+]}.$$

Günstige Bedingungen zur Ausnützung dieser Gleichgewichte hat man aber nur, wenn die Dissoziation der Säure um mindestens 20 bis 30% zurückgedrängt wird, d. h. wenn man den zugesetzten Elektrolyten [bei a) Pikrat, bei b) Salzsäure] in einer absoluten Konzentration zusetzt, die der Grösse von $K_c$ vergleichbar ist; d. h. man kommt hier zwangsläufig in ein Gebiet hoher Ionenkonzentrationen, ($\sim 0.5$) wo keine einfachen Verhältnisse mehr herrschen, insbesondere im Verlauf der Kurven $\log f_a$ gegen $\sqrt[3]{c_{Ion}}$ individuelle Verschiedenheiten vorkommen. Diese Methoden scheiden also für verdünnte Lösungen aus; sie finden aber doch eine begrenzte Anwendbarkeit in solchen Lösungen, bei denen $c_{Ion}$ gross ist und im ganzen konstant gehalten wird. Die an solchen Lösungen erhaltenen Resultate sollen später besprochen werden.

Bei den meisten Ionengleichgewichten wird man also die Dissoziation der Pikrinsäure als — da schon an und für sich hoch — wenig veränderlich in Rechnung stellen können. Umgekehrt kann man aber schliessen: wenn man bei der Berechnung irgendwelcher homogener Gleichgewichte in Lösungen bei wechselnder Konzentration der Pikrinsäure dann Konstanten bekommt, wenn man die Totalkonzentration einsetzt, so ist zu schliessen, dass im Massenwirkungsausdruck das Pikration vorkommt. Da $\alpha \cdot f_a$ von $c = 0$ bis zur Sättigung im ganzen nur von 1 auf etwa 0.5 fällt, ist bei der Ungenauigkeit der meisten

Untersuchungsmethoden, besonders wenn ein beschränkter Konzentrationsbereich geprüft wurde, die Variation der Ionenaktivität nicht viel verschieden von der Variation der Totalkonzentration. Ganz anders ist es mit der Variation der Aktivität der undissoziierten Säure: sie beträgt bei $c = 10^{-4}$ etwa $5 \cdot 10^{-7}$, bei der Sättigung ($\sim 0.05$) etwa $5 \cdot 10^{-3}$; d. h. sie variiert hier 20mal so rasch wie die Totalkonzentration. Dieser Gesichtspunkt ist bei der Diskussion des Zustandes der organischen Molekülverbindungen der Pikrinsäure in wässeriger Lösung zu berücksichtigen.

Als Beispiel seien Zahlen einer älteren Arbeit von B. Kuriloff[1]) diskutiert. Kuriloff bestimmt die Zunahme $d$ der Löslichkeit $a$ von $\beta$-Naphthol, die durch die Pikrinsäurekonzentration $b$ in Wasser verursacht wird. Man muss annehmen, dass dann $d$ Mole $\beta$-Naphthol sich mit $d$ Molen Pikrinsäure verbinden und somit $b - d$ Mole freie Pikrinsäure in Lösung bleiben. Kuriloff findet eine Konstante (innerhalb der Versuchsfehler), wenn er die Totalkonzentrationen der Pikrinsäure benützt; d. h. er findet, dass

$$\frac{a \cdot (b-d)}{d} \sim \text{Konst.}$$

Er vermutet, dass deshalb „Pikrinsäure und Naphtholpikrat denselben Grad der elektrolytischen Dissoziation besitzen, oder anders, dass Zusatz des Naphthols keinen Einfluss auf die elektrolytische Dissoziation der Pikrinsäure ausübt".

Er prüft diese Folgerungen durch Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit von reinen Pikrinsäurelösungen gegenüber Lösungen, die dieselben Mengen von Pikrinsäure und ausserdem äquivalente Mengen Naphthol enthalten; der Unterschied der Leitfähigkeiten ist sehr klein, obwohl sich aus seiner Gleichgewichtskonstante eine beträchtliche Bildung von „Naphtholpikrat" berechnet; jedenfalls können $H^+$-Ionen nicht in merklicher Menge verschwunden sein. Die natürlichste Erklärung dieses Befundes ist die, dass tatsächlich die Naphtholpikrinsäure (womit das Assoziationsprodukt zweckmässiger gekennzeichnet ist als mit dem Ausdruck „Pikrat") auch eine Säure von einer der Pikrinsäure selbst vergleichbaren Stärke ist, so dass die Assoziation des Naphthols sich überwiegend an das Pikration vollzieht; $c_{H^+}$ bleibt praktisch unverändert, und die kleine beobachtete Leitfähigkeitsänderung (etwa $-0.8\%$) kann dadurch erklärt werden, dass die Beweglichkeit des grösseren Naphtholpikrations (hier ist die Bezeichnung „Pikrat" angebracht) etwas kleiner ist als die des Pikrations.

Geht der Prozess tatsächlich nach der Gleichung:

$$\text{Pikr.}^- + \beta \cdot \text{Naphthol} = \beta\text{-Naphtholpikr.}^-$$

vor sich, dann hat man folgende Gleichgewichtskonstante:

$$\frac{a_{\text{Pikr.}^-} \cdot a_{\beta\text{-Naphthol}}}{a_{\beta\text{-Naphtholpikr.}^-}} = K_1. \tag{9}$$

In Kuriloffs Versuchen ist $a_{\beta\text{-Naphthol}}$ konstant; in (9) verhalten sich die Aktivitäten beider Ionen wie die Ionenkonzentrationen, weil $f_a$ für beide Ionen praktisch gleich ist. Dieses Gleichgewicht kann also berechnet werden ohne Fehler direkt aus den Ionenkonzentrationen; mit einem (im benützten Gebiet der Totalsäurekonzen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 90 (1897).

trationen $c = 2{\cdot}5$—$8{\cdot}3$ Millimol!) sehr kleinen Fehler aus der Säurekonzentration und wird durch Salzzusatz praktisch nicht beeinflusst.

Wäre die Reaktion:

$HPi + \beta$-Naphthol $= HPi$-$\beta$-Naphthol, wo dieser Stoff idealer Nichtelektrolyt wäre, massgebend, dann lautete die Gleichung:

$$\frac{a_{HPi} \cdot (\beta\text{-Naphthol})}{(HPi\text{-}\beta\text{-Naphthol})} = K_2,$$

da:

$$a_{(HPi)} = \frac{1}{K} \cdot a_{H+} \cdot a_{Pi-}$$

$$= \frac{1}{K} \cdot c_{H+} \cdot c_{Pi-} \cdot f_a^2$$

(wo $K$ die thermodynamische Dissoziationskonstante der Pikrinsäure und $f_a$ ihr Aktivitätskoeffizient ist) würde:

$$\frac{c_{H+} \cdot c_{Pi-} \cdot (\beta\text{-Naphthol})}{(HPi\text{-}\beta\text{-Naphthol})} \cdot f_a^2 = K_2 \cdot K, \qquad (10)$$

d. h. man müsste eine Konstante für den fast mit dem Quadrat der Säurekonzentration $c$ variierenden Ausdruck $c_{H+} \cdot c_{Pi} \cdot f_a^2 \sim c\,(1-\alpha)$ finden. Ausserdem wäre ein sehr starker Salzeinfluss zu erwarten ($f_a^2$!).

Nimmt man überhaupt elektrolytische Dissoziation von ($HPi$-$\beta$-Naphthol) an, dann entsteht natürlich sofort aus (10) die Gleichung (9); aber der Ersatz der Ionenkonzentration ($Pi$) usw. durch Totalsäurekonzentrationen kann nur dann Erfolg haben, wenn beide Säuren bei verschiedenen Verdünnungen annähernd gleiche Verhältnisse ihrer Dissoziationsgrade aufweisen, d. h. hier: wenn die Naphtholpikrinsäure in Wasser von etwa ähnlicher Stärke ist wie die Pikrinsäure selbst.

In Tabelle 6 folgt die Berechnung der Zahlen Kuriloffs mit den aus Fig. 1 abgelesenen Ionenkonzentrationen (alle Konzentrationen auf Millimol/Liter umgerechnet); die Konstante selbst bezieht sich auf Mole/Liter. (Bezeichnungen siehe S. 391.)

## Tabelle 6.

Gleichgewicht zwischen Pikrinsäure und $\beta$-Naphthol.

$a = 3{\cdot}05$; $t = 12{\cdot}5^\circ$.

| $b$ | $d$ | $(b-d)$ | $\alpha \cdot (b-d)$ | $(b-d)(1-\alpha)$ | $K_1 = \frac{a \cdot (b-d)}{d} \cdot \frac{\alpha}{1000}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2·69 | 0·19 | 2·50 | 2·44 | 0·028 | 0·039 | M. W. 0·0355 |
| 3·69 | 0·28 | 3·41 | 3·36 | 0·048 | 0·037 | |
| 5·39 | 0·49 | 4·90 | 4·76 | 0·088 | 0·030 | |
| 9·25 | 0·71 | 8·54 | 8·29 | 0·242 | 0·036 | |

Da es sich bei $d$ um eine kleine Differenz zweier an sich nur geringer Konzentrationen handelt, muss man mit der Konstanz von $k$ zufrieden sein; um die viel stärkere Variation von $(b-d)\,(1-\alpha)$ gegenüber der von $(b-d) \cdot \alpha$ anschaulich zu machen, ist diese Grösse in Spalte 5 angeführt.

Kuriloff untersuchte die Leitfähigkeit (bei 25°) von reiner Pikrinsäure, bzw. $\beta$-Naphthol-Pikrinsäure[1]). Die Resultate sind im folgenden aufgeführt:

[1]) Eine Mischung äquivalenter Mengen Pikrinsäure und $\beta$-Naphthol.

| (Millimol) | λ Pikrinsäure | λ (Pikrinsäure + β-Naphthol) | $\Delta\lambda$ | Pikration β-Naphtholpikration |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 349·6 | 347·2 | — 2·4 | 8·5 : 1 |
| 2·5 | 353·6 | 351·6 | — 2·0 | — |

Der Wert der letzten Spalte (aus $K_1$ berechnet) sagt aus, dass vom Pikration 10·5% zu Naphtholpikration umgesetzt wird. Wegen der kleinen Änderung von λ kommt ein Umsatz von $H^+$-Ionen nur in sehr geringem Masse in Frage.

Diese Auffassung ist in bestem Einklang mit der von Pfeiffer an breitem chemischem Material entwickelten Theorie der organischen Molekülverbindungen: nicht die $OH$-Gruppe bewirkt diese Bindungen (bzw. $NH_2$ u. a. Gruppen), sondern der aromatische Ring tritt als Komplexbestandteil auf. Oder: auch aromatische Ionen bilden Molekülverbindungen, eine Behauptung, die durch Versuche an Salzlösungen geprüft werden könnte.

Der saure Charakter der Pikrinsäure scheint in den organokomplexen Pikrinsäuren[1]) erhalten geblieben zu sein. Man könnte aus der thermodynamischen Konstante $\sim 0·152$ der Pikrinsäure, der oben berechneten Gleichgewichtskonstante $K_1 \sim 0·0355$ und der aus z. B. elektrometrischen Messungen erhältlichen thermodynamischen Konstante der Reaktion zwischen den festen Stoffen:

$$(HPi)_{\text{Krist.}} + (\beta\text{-Naphthol})_{\text{Krist.}} = (HPi - \beta\text{-Naphthol})_{\text{Krist.}}$$

die thermodynamische Konstante der elektrolytischen Dissoziation der β-Naphtholpikrinsäure berechnen. Nimmt man umgekehrt an, dass die thermodynamische Konstante der β-Naphtholpikrinsäure $\sim 0·15$ beträgt, dann erhält man für die Affinität der oben genannten Reaktion zwischen den festen Stoffen den Wert $\sim 2000$ cal. bei Zimmertemperatur, was der Grössenordnung nach jedenfalls richtig ist (siehe S. 405 den von Brönsted für eine andere ähnliche Reaktion erhaltenen Wert).

Die Berücksichtigung dieser Verhältnisse wird in mehrfacher Hinsicht von Bedeutung sein können: jedenfalls muss untersucht werden, welche Gleichgewichte möglich sind, wenn Stoffe, die mit Pikrinsäure Verbindungen bilden, in Berührung mit wässerigen Pikrinsäurelösungen kommen. Alle heterogenen Gleichgewichte, wo solche Stoffe, Benzol, Toluol u. a. in Frage kommen, müssen kritisch betrachtet werden. Auch bei der Untersuchung des Verhaltens von Molekülverbindungen der Pikrinsäure in solchen Mitteln, wo merkliche elektrolytische Dissoziation stattzufinden pflegt (also im Wasser, den niedrigen Alkoholen) wird man die besprochenen Verhältnisse berücksichtigen müssen. Dies bedeutet gegenüber anderen Molekülverbindungen, deren Komponenten keinen so starken Elektrolytcharakter zeigen, die Möglichkeit gewisser Komplikationen. —

---

[1]) Über Pfeiffers Ansichten siehe das Buch: Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1922, S. 224 ff. Die dort unterschiedenen zwei Klassen von Pikrinsäureverbindungen sind nach unserer Ansicht dadurch gekennzeichnet, dass es sich einerseits um Pikrate (d. h. Salze), andererseits um komplexe Pikrinsäuren handelt.

**2. Heterogene Gleichgewichte. Löslichkeit der Pikrinsäure in Salz- und Säurelösungen.**

Die analytisch bestimmte Löslichkeit $L$ der Pikrinsäure besteht aus zwei Teilen[1]).

$$L = c_{(H\text{Pikr.})} + c_{\text{Pikr.}^-} \tag{11}$$

Das erste Glied ist bestimmt durch die Gleichung:

$$c_{(H\text{Pikr.})} = \frac{a_{(H\text{Pikr.})}}{f_{a_{(H\cdot\text{Pikr.})}}}, \tag{12}$$

wo $a$ die in allen Fällen thermodynamisch notwendig konstante Aktivität der Pikrinsäuremoleküle bedeutet, $f_a$ der Aktivitätskoeffizient ist, der für die Aussalzung von Neutralmolekülen massgebend ist, also bei $c_{\text{Salz}} = 0{\cdot}1$ etwa 1·04 beträgt und nahezu linear mit $c_{\text{Salz}}$ anwächst (dies gilt zunächst nur für einwertige Ionen). Man sieht, dass dieses erste Glied von $L$ sich im Bereich verdünnter Lösungen nur wenig ändert und zwar, da $f_a$ mit $c$ grösser wird, sinken wird.

Das zweite Glied ist:

$$c_{\text{Pikr.}^-} = \frac{K_c \cdot c_{(H\text{Pikr.})}}{c_{H^+}}; \tag{13}$$

und (11) wird zu:

$$L = c_{(H\text{Pikr.})}\left(1 + \frac{K_c}{c_{H^+}}\right).$$

Ist — wenn man in Salzlösungen arbeitet —: $c_{H^+} = c_{\text{Pikr.}^-}$, dann wird:

$$c_{\text{Pikr.}^-} = \sqrt{K_c \cdot c_{(H\text{Pikr.})}}, \tag{13a}$$

es muss also $c_{\text{Pikr.}^-}$ mit steigender Ionenkonzentration etwa wie $\sqrt{K_c}$ zunehmen. Diese Änderung ist in unserem Falle — da eben die Pikrinsäure eine recht stark dissoziierte Säure ist — absolut viel grösser als die entgegengesetzte im ersten Glied und man muss also im ganzen durch Zusatz einfacher Salze eine Löslichkeitsvermehrung erhalten.

M. Levin[2]) hat solche Messungen vor längerer Zeit gemacht und seine Resultate stimmen schon qualitativ vollständig mit den Aussagen der skizzierten Ansicht überein: die vier untersuchten einwertigen Salze $NaCl$, $LiCl$, $NH_4Cl$, $NaNO_3$ erhöhen die Löslichkeit der Pikrinsäure

[1]) Diese hier skizzierte Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung schwacher Elektrolyte durch Zusatz starker Elektrolyte findet auch bei anderen Säuren sehr befriedigende Bestätigung, worüber gelegentlich an anderer Stelle berichtet werden soll.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 522 (1906). Auf S. 521 oben ist offensichtlich $NaNO_3$ statt $Na_2SO_4$ gesetzt; dieser Fehler ist in das Seidellsche Löslichkeitslexikon, 2. Aufl., S. 493, übernommen worden.

bis zur Verwendung von etwa 0·1 norm. Salzlösungen (d. h. $c_{\text{Elektrolyt}} \sim 0{\cdot}16$) in fast genau gleichem Masse: die Aktivitätswirkungen einwertiger Ionen sind im untersuchten Bereich noch wesentlich gleich stark; die zwei Beispiele mit teilweise zweiwertigen Ionen bedingen aber, wie zu erwarten, eine viel stärkere Löslichkeitserhöhung[1]). Wie man sieht, könnte man aus den gegebenen Gleichungen auch mit Hilfe von Annahmen über $f_a$ beide Summanden von $L$ berechnen. Hierzu braucht man ausser $a_{(H\,\text{Pikr.})}$, das sich aus dem Wert der Löslichkeit reiner Pikrinsäure berechnen liesse, noch $K_c$. Nachdem aber die Elektrolytkonzentrationen teilweise über 0·1 norm. liegen, genügt unsere Kenntnis von $K_c$ hierzu nicht. Ausserdem kann man noch nicht genügend bestimmte quantitative Angaben über die Grösse der Koeffizienten $f_a$ von Ionen in Lösungen machen, die Ionen verschiedener Wertigkeit enthalten. Die Nachrechnung ergab, dass mit unseren oben angeführten $K_c$, die Werte für den Zusatz 0·01 und 0·02 norm. Salz mit recht guter Annäherung berechnet werden können (für Lösungen ein-einwertiger Salze!), viel besser als mit der von Levin loc. cit. benutzten Methode. Bei grösseren Salzzusätzen sind die berechneten Werte immer etwas zu gross: tatsächlich wird sich ergeben, dass dort $K_c$ weniger steil ansteigt als aus Gleichung (5) folgen würde.

Doch sind die Levinschen Messungen auch aus einem experimentellen Grunde zu einer exakten Diskussion nicht ganz geeignet: Levin setzte nämlich seinen Mischungen von fester Säure und Salzlösungen „in der Regel" (siehe loc. cit. S. 519) Benzol zu, um das Gleichgewicht rascher zu erreichen. Es kommen hierdurch etwas schwieriger übersehbare Verhältnisse ins Spiel, besonders da er nicht angibt, ob er ausdrücklich geprüft hat, welchen Einfluss dieser Zusatz auf den absoluten Wert der Löslichkeit $L_0$ in reinem Wasser hat. Dass ein solcher wahrscheinlich ist, zeigen folgende Zahlen Kendalls[2]) für die Löslichkeit der Methylpikrinsäure bei 25°:

| | |
|---|---|
| Löslichkeit (Millimol/Liter) in reinem Wasser . . . . . . | 10·00 |
| „ in Wasser in Berührung mit Ligroin . . . . . | 10·19 |
| „ „ „ „ „ „ Benzol . . . . . | 10·59 |

Man sieht, dass es sich um einen Effekt von mehreren Prozenten handelt, von dem man nicht sicher weiss, wann man mit ihm rechnen muss. Dass ohne einen solchen Zusatz das Gleichgewicht gerade bei Pikrinsäure als Bodenkörper nur sehr langsam er-

---

[1]) Wir hatten bisher keinen Anlass auf den Aktivitätseinfluss vorhandener höherwertiger Ionen einzugehen; ohne Einzelheiten zu berühren sei bemerkt, dass aus naheliegenden elektrostatischen Gründen ihre aktivitätsvermindernde Wirkung ausserordentlich viel kräftiger ist als die einwertiger Ionen. Anwendungen dieser Tatsache auf die Deutung der Löslichkeit von Salzen in Salzlösungen, siehe bes. J. N. Brönsted: Studies on Solubility [Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761, 1448 (1920); **43**, 2265 (1921); **44**, 877 (1922)].

[2]) Proc. Roy. Soc. **85 A**, 204 (1911). Er verwendet aus demselben Grunde diesen Zusatz bei ähnlichen Versuchen.

reicht wird, ist bekannt (Kendall, loc. cit., S. 204 fand, dass es erst nach mehr als 2 Monaten der Fall war!) und die Nachprüfung der Levinschen Versuche unter reinen Bedingungen dürfte daher eine recht mühsame Arbeit darstellen.

Nach unseren Ausführungen oben handelt es sich vermutlich auch bei dieser Löslichkeitserhöhung um die Bildung der organokomplexen Pikrinsäure, bzw. ihres Ions und dann wäre — da $a_{\text{Benzol}}$ konstant ist — ein konstanter Prozentsatz dieser Komplexe in der Gesamtionenkonzentration der Wasserphase anwesend, der auch durch Salzzusatz praktisch kaum beeinflusst werden würde (siehe S. 391). Die charakteristischen Züge der Levinschen Ergebnisse werden durch diesen Umstand jedenfalls nicht verwischt: Sie bilden für die elektrostatisch bedingte Aktivitätsauffassung ein gutes Material.

Untersucht man die Löslichkeit der Pikrinsäure in Gegenwart eines ionengleichen Elektrolyten, z. B. einer Säure, dann sind ähnliche Betrachtungen wie für Salze massgebend. Gleichung (12) für $c_{(H\,\text{Pikr.})}$ bleibt bestehen und in (13) muss die wahre $H^{+}$-Konzentration eingesetzt werden. Dies ist in einfacher Weise nur dann möglich, wenn man eine sehr starke — praktisch vollständig dissoziierte — Säure zusetzt. Jedenfalls muss $c_{\text{Pikr.}^-}$ fast umgekehrt $c_{H^+}$ proportional abnehmen, nicht genau, da ja $K_c$ mit $c_{H^+}$ wächst. Für verdünnte Lösungen liegen solche Messungen nicht vor; die Zahlen von Stepanow[1]) (ab 0·25 norm. $HCl$) zeigen qualitativ das erwartete Verhalten, können aber erst bei der Dissoziation von Pikrinsäure in konzentrierten Elektrolytlösungen besprochen werden.

Kendall hat die Löslichkeit der Methylpikrinsäure in Gegenwart von Pikrinsäure untersucht (loc. cit.); auch er gibt Benzol zur Beschleunigung der Einstellung zu; da ausserdem die Stärke der Methylsäure nicht bekannt ist, eignen sich diese Versuche nicht zur Berechnung. Die Wirkung der Pikrinsäure ist, wie zu erwarten, deutlich schwächer als die von Salzsäure.

Die Löslichkeit von Pikrinsäure in Pikratlösungen scheint bisher nicht gemessen worden zu sein.

Aus den Messungen Levins bei Zusatz von Nichtelektrolyten (Rohr- und Traubenzucker) folgt, dass die Löslichkeit auf 1000 g Wasser bezogen weitgehend konstant bleibt, ein schönes Beispiel für den auffallenden Unterschied der aktivitätsvermindernden Wirkung von Ionen und Neutralmolekülen.

## Verteilung von Pikrinsäure zwischen zwei flüssigen Phasen.

Besonders vielseitig ist das Versuchsmaterial über die Verteilung der Pikrinsäure zwischen zwei flüssigen Phasen. Wir haben alle uns zugänglichen Messungen neu berechnet (siehe Tabelle 7); die Konzen-

[1]) Ann. d. Chemie 373, 219 (1910).

Tabelle 7.

Übersicht über die Darstellung der bisher vorliegenden Verteilungsversuche.

| $c_{H_2O}$ | $c_{H_2O}(1-\alpha)$ | $c_{L.M.}$ | $K = \frac{c_{L.M.}}{c_{H_2}(1-\alpha)}$ |
|---|---|---|---|
| I. Chloroform-Wasser, $t = 25^\circ$. [W. Herz und M. Lewy, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 820 (1905).] | | | |
| 20·7 | 1·11 | 25·4 | 23 |
| 32·9 | 2·37 | 54·7 | 23 |
| 48·8 | 4·43 | 109 | 25 |
| 56·1 | 5·48 | 141 | 26 |
| 58·8 | 5·88 | 153 | 26 |
| II. Bromoform-Wasser, $t = 25^\circ$. [W. Herz und M. Lewy, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 820 (1905).] | | | |
| 32·1 | 2·29 | 36·5 | 16 |
| 40·1 | 3·26 | 51·5 | 16 |
| 47·5 | 4·24 | 65·5 | 16 |
| 57·5 | 5·68 | 87·1 | 15 |
| 63·3 | 6·59 | 103 | 16 |
| 67·4 | 7·21 | 114 | 16 |
| III. 75% Chloroform + 25% Toluol-Wasser, $t = 25^\circ$. [W. Herz und A. Kurzer, Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 872 (1910).] | | | |
| 19·3 | 0·98 | 27·3 | 28 |
| 33·3 | 2·42 | 67·1 | 28 |
| 41·5 | 3·43 | 100·2 | 29 |
| 53·1 | 5·10 | 152·6 | 30 |
| 58·4 | 5·82 | 178·7 | 31 |
| IV. 50% Chloroform + 50% Toluol-Wasser, $t = 25^\circ$. [W. Herz und A. Kurzer, Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 872 (1910).] | | | |
| 19·1 | 0·965 | 36·5 | 38 |
| 37·2 | 2·90 | 104·6 | 36 |
| 50·4 | 4·65 | 181·3 | 39 |
| 57·0 | 5·61 | 221 | 39 |
| V. 25% Chloroform + 75% Toluol-Wasser, $t = 25^\circ$. [W. Herz und A. Kurzer, Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 872 (1910).] | | | |
| 16·42 | 0·751 | 34·9 | 47 |
| 31·6 | 2·23 | 106·6 | 48 |
| 40·6 | 3·32 | 174·9 | 53 |
| 47·6 | 4·25 | 227 | 53·5 |
| 54·1 | 5·19 | 293 | 57 |

## Tabelle 7 (Fortsetzung).

VI. Äther-Wasser, $t = 20°$. [P. Sisley, Bull. de la Soc. chimique de la France (3), **27**, 901 (1902).]

| $c_{H_2O}$ | $c_{H_2O}(1-\alpha)$ | $c_{Äther}$ | $K = \frac{c_{Äther}}{c_{H_2O}(1-\alpha)}$ |
|---|---|---|---|
| 0·042 | $4 \cdot 10^{-6}$ | — | — |
| 0·46 | 0·0015 | — | — |
| 3·71 | 0·056 | 0·48 | (8·6) |
| 12·45 | 0·458 | 16·3 | 36 |
| 16·3 | 0·739 | 29·2 | 40 |
| 29·6 | 2·00 | 79·9 | 40 |

VII. Toluol-Wasser, $t = 25°$. [W. Herz und H. Fischer, Ber. **38**, 1142 (1905).]

| $c_{H_2O}$ | $c_{H_2O}(1-\alpha)$ | $c_{Toluol}$ | $K = \frac{c_T}{c_{H_2O}(1-\alpha)}$ |
|---|---|---|---|
| 7·5 | 0·195 | 12·6 | 65 |
| 10·9 | 0·374 | 23·0 | 61·5 |
| 16·3 | 0·739 | 48·2 | 65 |
| 24·4 | 1·45 | 102·6 | 70 |
| 38·9 | 3·11 | 234·7 | 75·5 |
| 49·6 | 4·54 | 374·7 | 83 |
| 58·3 | 5·80 | 513·5 | 88 |

VIII. Toluol-Wasser, $t$?. [N. Schilow, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 370 (1922).]

| $c_{H_2O}$ | $c_{H_2O}(1-\alpha)$ | $c_{Toluol}$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 10·3 | 0·343 | 23·3 | 68 |
| 15·35 | 0·668 | 49·5 | 74 |
| 28·4 | 1·872 | 140·2 | 75 |
| 42·8 | 3·59 | 297 | 83 |
| 53·3 | 5·07 | 459 | 90 |

IX. Toluol-Wasser. (P. Sisley, l. c., 905.)

| $c_{H_2O}$ | $c_{H_2O}(1-\alpha)$ | $c_{Toluol}$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 0·44 | | — | |
| 2·32 | 0·0248 | 1·57 | 63 |
| 2·71 | 0·0325 | 1·66 | 51 |
| 3·58 | 0·0519 | 3·1 | 60 |
| 4·54 | 0·0804 | 5·5 | 67·5 |
| 5·45 | 0·114 | 7·64 | 67 |
| 9·35 | 0·290 | 15·0 | 52 |
| 8·9 | 0·269 | 19·6 | 73 |
| 12·0 | 0·440 | 31·7 | 72 |
| 21·2 | 1·14 | 90 | 87 |

Die Analysen sind kolorimetrisch gemacht, also besonders bei grossen Verdünnungen mit sehr grossen Fehlern behaftet. Dies gilt für alle Zahlen von Sisley.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

X. Benzol-Wasser, $t = 18^{\circ}$. [V. Rothmund und K. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 833 (1903).]

| $c_{H_2O}$ | $c_{H_2O}(1-\alpha)$ | $c_{Benzol}$ | $K = \frac{c_{Bzl.}}{c_{H_2O}(1-\alpha)}$ |
|---|---|---|---|
| 2·08 | 0·0208 | 0·93 | (45) |
| 3·27 | 0·0458 | 2·25 | 49 |
| 7·01 | 0·174 | 10·1 | 58 |
| 9·13 | 0·275 | 16·5 | 60 |
| 10·11 | 0·329 | 19·9 | 60 |
| 13·57 | 0·543 | 34·5 | 63·5 |
| 17·01 | 0·791 | 52·3 | 66 |
| 19·94 | 1·037 | 69·96 | 67·5 |
| 27·59 | 1·78 | 123·5 | 69 |
| 33·42 | 2·44 | 177·2 | 72·5 |

XI. Amylalkohol-Wasser, $t = 25^{\circ}$. [W. Herz und H. Fischer, Ber. **37**, 4748 (1904).]

| $c_{H_2O}$ | $c_{H_2O}(1-\alpha)$ | $c_{Amylalkohol}$ | $K = \frac{c_{Amyl.}}{c_{H_2O}(1-\alpha)}$ |
|---|---|---|---|
| 5·33 | 0·107 | 9·30 | 87 |
| 9·20 | 0·279 | 18·5 | 66 |
| 16·1 | 0·721 | 41·3 | 57 |
| 18·7 | 0·932 | 51·8 | 55·5 |
| 31·6 | 2·21 | 107·9 | 47 |
| 44·7 | 3·82 | 163·8 | 43 |
| 56·2 | 5·48 | 218·9 | 40 |
| 64·2 | 6·70 | 254·9 | 38 |
| XII. Amylalkohol-Wasser (P. Sisley, loc. cit.). | | | |
| 2·56 | 0·0297 | 1·82 | 61 |
| 11·35 | 0·403 | 16·15 | 40 |
| 14·1 | 0·578 | 29·6 | 51 |
| 24·05 | 1·42 | 78·4 | 55 |

trationen $c$ bedeuten Millimole/Liter; $c_{H_2O}(1-\alpha)$ sind aus unseren Fig. 1, bzw. 3 entnommen und alle Grössen $K$ sind Verteilungsverhältnisse von $c$-Pikrinsäure (total) im betreffenden nichtwässerigen Mittel zu $c_{H_2O}(1-\alpha)$. Die gemessenen Fälle gliedern sich in 3 Gruppen:

a) Chloroform und chloroformreiche Gemische (I, III, IV), Bromoform (II), wahrscheinlich Äther (VI): hier gilt der einfache Verteilungssatz. Nach der Deutung mit der Rothmund-Druckerschen Konstante müsste Pikrinsäure in diesen Mitteln assoziiert sein (siehe Herz, loc. cit.). Wir finden im Gegensatz dazu normales M. G. in den angegebenen Mitteln. In Waldens Übersicht[1]) verschwinden da-

[1]) P. Walden, Molekulargrössen von Elektrolyten, Dresden und Leipzig 1923, S. 219.

mit die einzigen isoliert dastehenden Fälle von Polymerie der Pikrinsäure [über Benzol und Homologe siehe bei c)]. Ebullioskopische Versuche zur Nachprüfung wären erwünscht.

b) Amylalkohol (XI und XII): hier steigt $K$ mit abnehmender Konzentration; dies ist zu erwarten, da Pikrinsäure in dem wassergesättigten Alkohol zweifellos teilweise dissoziiert sein wird, eine Annahme, die experimenteller Prüfung in verschiedener Richtung fähig ist.

c) Benzol und Homologe (V, VII, VIII, IX, X): Hier steigt $K$ mit zunehmender Konzentration[1]); da Assoziation in einem Umfange, der

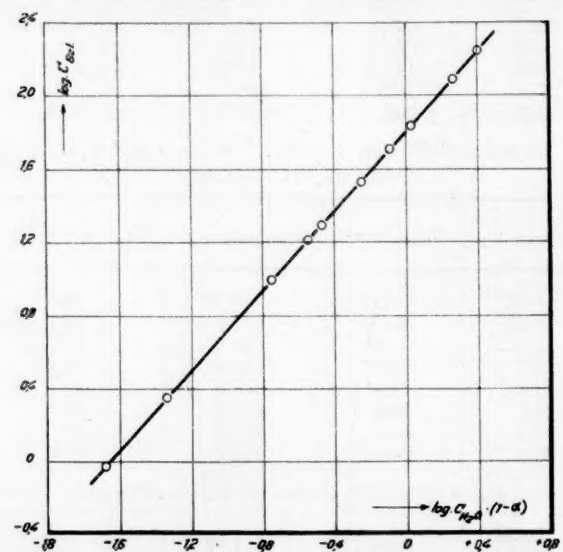


Fig. 4a. Verteilung Benzol—Wasser (nach Rothmund-Drucker).

diesen Gang erklären würde, nach den M. G.-Bestimmungen (in zudem trockenem Benzol!) recht unwahrscheinlich ist, bereitet die Erklärung zunächst grosse Schwierigkeiten. Hierzu kommt die grosse Genauigkeit, mit der die sicher sehr sorgfältigen Benzolversuche (R. und D.), durch die Annahme eines konstanten Teilungsverhältnisses und der Gültigkeit des M. W. G. für die Dissoziation der Pikrinsäure in Wasser wiedergegeben werden können.

Bevor wir auf die Möglichkeit einer Deutung dieser Widersprüche eingehen, sei erwähnt, dass sich unsere Zahlen für Benzol in sehr einfacher Weise darstellen lassen: trägt man (Fig. 4a) die Zahlen (Rothmund und Druckers) $\log c_{Bzl.}$ als Funktion von

[1]) In der Mischung Chloroform + Toluol sieht man gut, wie durch Toluolzusatz allmählich diese Anomalie verstärkt wird. Übrigens fand G. Bredig [Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 296 (1918)] normales M. G. der Pikrinsäure in Chloroform.

$\log c_w (1-\alpha)$ auf, so bekommt man mit überraschender Genauigkeit eine Gerade, deren Neigung nicht viel von 1 abweicht[1]). Man liest aus der graphischen Darstellung die einfache Gleichung ab:

$$\log c_{H_2O} = 1{\cdot}82 + 1{\cdot}107 \cdot \log c_w (1-\alpha)$$

oder

$$\log c_{\mathrm{Bzl.}}{}^{0{\cdot}905} = 1{\cdot}645 + \log c_{H_2O} (1-\alpha)$$

oder

$$\frac{c_{\mathrm{Bzl.}}{}^{0{\cdot}905}}{c_{H_2O}(1-\alpha)} = 44.$$

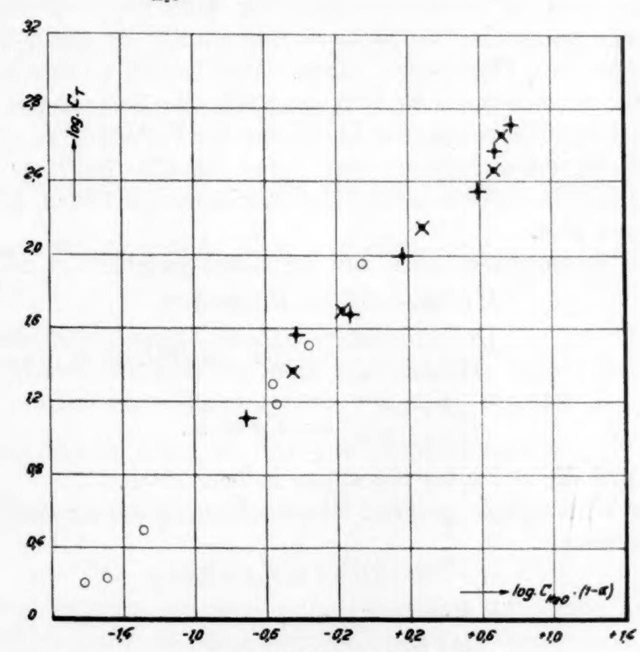



Fig. 4b. Verteilung Toluol—Wasser.

+ Herz und Fischer. ✕ N. Schilow. ○ P. Sisley.

Man könnte also formal unsere Ergebnisse so deuten: Für die Verteilung Wasser-Benzol gilt nicht das einfache Verteilungsgesetz, sondern eine davon nicht wesentlich verschiedene Modifikation, wie sie in letzter Zeit schon mehrmals vorgeschlagen wurde[2]).

[1]) Durch eine persönliche Mitteilung von Herrn Professor Drucker wurden uns neue Verteilungsversuche bekannt, die bis $c_{H_2O} = 39{\cdot}6$ reichen; auch sie fallen ohne Ausnahme gut auf die Gerade der Fig. 4a. (Anm. bei der Korrektur.)

[2]) Die in der Exponentialformel enthaltene Behauptung, dass die Aktivität der ($H$Pikr.) Moleküle in Benzol von ihrer Konzentration verschieden ist, hat thermodynamische Konsequenzen z. B. für das osmotische Verhalten. In dem Versuchsmaterial sind aber keinerlei derartige Anomalien aufzufinden, so dass wir die oben gegebene Darstellung wesentlich als formal ansehen möchten.

Die Darstellung der Versuchsergebnisse ist — wie wir uns durch Stichproben überzeugten — ebenso gut, wie die mit Hilfe der zwei Rothmund-Druckerschen Konstanten. Auch bei den — dort nicht untersuchten — noch höheren Konzentrationen nahe dem dreifachen Punkt gehen die nach den beiden vollständig verschiedenen Verfahren errechneten Zahlen nur so wenig auseinander, dass eine Entscheidung zwischen den beiden Darstellungen experimentell nicht erfolgversprechend erscheint.

Die Verhältnisse für Toluol (Fig. 4b) scheinen dieselbe Regelmässigkeit zu zeigen.

Wenden wir uns jetzt zu einer möglichen Deutung dieser Abweichungen vom einfachen Verteilungssatz, dann muss auffallen, dass die Anomalie gerade bei den beiden Stoffen auftritt, die sicher Molekülverbindungen mit Pikrinsäure bilden. Wir wollen untersuchen, ob aus unserer oben dargelegten Auffassung über den Zustand von Pikrinsäure-Molekülverbindungen hier Anomalien der Verteilung zu erwarten sind. Die folgenden Ausführungen gelten für alle Stoffe als zweite Phase, die mit Pikrinsäure solche Molekülverbindungen bilden, die selbst noch Säuren sind.

In der Benzolphase haben wir das Gleichgewicht:

$$H\,\text{Pikr.} + \text{Bzl.} = H\,\text{Pikr.-Bzl.}$$

$$\frac{(H\,\text{Pikr.})\,(\text{Bzl.})}{(H\,\text{Pikr.-Bzl.})} = K_1;\quad \text{da (Bzl.)} = k \tag{14}$$

$$\frac{(H\,\text{Pikr.})}{(H\,\text{Pikr.-Bzl.})} = K_1 k = m. \tag{14a}$$

Hier sind $K_1$ und $k$ als Konstante zu betrachten.

In der Wasserphase genügen folgende Gleichungen zur Darstellung der Verhältnisse[1]):

$$\left.\begin{aligned} H\,\text{Pikr.} &= H^+ + \text{Pikr.}^-; \\ \text{d. h.}\quad \frac{[H^+]\cdot[\text{Pikr.}^-]}{(H\,\text{Pikr.})} &= K'_c, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

$$\left.\begin{aligned} \text{Pikr.}^- + \text{Bzl.} &= \text{Pikr.-Bzl.}^-; \\ \text{d. h.}\quad \frac{[\text{Pikr.-Bzl.}^-]}{[\text{Pikr.}^-]} &= b\ (\text{da (Bzl.)} = \text{konstant}) \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

$$\left.\begin{aligned} H^+ + \text{Pikr.-Bzl.}^- &= H\,\text{Pikr.-Bzl.}; \\ \text{d. h.}\quad \frac{(H\,\text{Pikr.-Bzl.})}{[H^+]\,[\text{Pikr.-Bzl.}^-]} &= \frac{1}{K''_c}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Der experimentell gefundene Verteilungskoeffizient ist $\frac{c_{\text{Bzl.}}}{c_{H_2O}}$, wo beide Male die Gesamtkonzentrationen genommen werden müssen.

---

1) Wir benützen hier direkt die Konzentrationen, da sie ja auch experimentell erscheinen; [ ] sind Konzentrationen von Ionen, ( ) solche von Neutralmolekülen.

Es ist:

$$c_{H_2O} = (H\,\text{Pikr.}) + [\text{Pikr.}^-] + (H\,\text{Pikr.-Bzl.}) + [\text{Pikr.-Bzl.}^-]. \tag{18}$$

Von diesen Molekülgattungen sind im Verteilungsgleichgewicht mit der Benzolphase dort die zwei rund geklammerten vorhanden, d. h.:

$$c_{\text{Bzl.}} = a_1 \cdot (H\,\text{Pikr.})_{H_2O} + a_2\,(H\,\text{Pikr.-Bzl.})_w, \tag{19}$$

wo $a_1$ $a_2$ die Verteilungskonstanten beider Säuren.

Aus den Gleichungen (15) bis (17) folgt:

$$(H\,\text{Pikr.-Bzl.})_{H_2O} = \frac{1}{K_c''}\,[H^+]\cdot[\text{Pikr.-Bzl.}^-] = \frac{b}{K_c''}\cdot[H^+]\cdot[\text{Pikr.}^-].$$

$$= b\cdot\frac{K_c'}{K_c''}\cdot[H\,\text{Pikr.}] \tag{19a}$$

Da der Quotient $\frac{K_c'}{K_c''}$ erst in zweiter Näherung von $c_{\text{Ion}}$ abhängt, ist also, wenn $a_1 + a_2 \cdot b \cdot \frac{K_c'}{K_c''} = n$ gesetzt wird:

$$c_{\text{Bzl.}} = n \cdot (H\,\text{Pikr.})_{H_2O} \tag{19b}$$

wie auch die klassische Theorie ergibt.

In Wasser dagegen hat man vier Beiträge, über deren einzelne Grössen man nur näherungsweise Angaben machen kann. Denn (Pikr.-Bzl.) hängt von $b$, ($H$ Pikr.-Bzl.) dagegen von $b$ und $\frac{K_c'}{K_c''}$ ab. Nur wenn $\frac{K_c'}{K_c''} = 1$ wird (18) wegen (16) und (19a) zu:

$$c_{H_2O} = (H\,\text{Pikr.})\ (1 + b) + [\text{Pikr.}]\cdot(1 + b) \tag{18a}$$

und dann ist unser Wert $c_{H_2O}\cdot(1 - \alpha)$ einfach um einen konstanten Bruchteil zu gross; ist aber $K_c' > K_c''$, oder umgekehrt, dann müssen Anomalien in dem Quotienten $\frac{c_{\text{Bzl.}}}{c_{H_2O}(1 - \alpha)}$ auftreten, deren nähere Diskussion bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse nicht lohnend erscheint. Je grösser $K_c''$ gegenüber $K_c'$ ist, desto einfacher lässt sich [da dann ($H$ Pikr.-Benzol) gegen ($H$ Pikr.) vernachlässigt werden kann] die Anomalie abschätzen und entsprechende Rechnungen mit $b = 0{\cdot}1$ zeigen, dass die Quotienten $\frac{c_{\text{Bzl.}}}{(H\,\text{Pikr.})_{H_2O}}$, die man so erhält, viel weniger variieren als die in unserer Tabelle 7 benutzten.

Auch im Rahmen der Arrheniusschen Theorie gelten die Überlegungen; wenn $\frac{K_c'}{K_c''} = e$, wird:

$$c_{H_2O} = (H\,\text{Pikr.})\ (1 + b \cdot e) + [\text{Pikr.}]\ (1 + b). \tag{18b}$$

Nimmt man Gültigkeit des Verteilungssatzes an, so kann man nicht erwarten, aus $c_w$ mit Hilfe der Massenwirkungskonstante für Pikrinsäure Werte für $c\ (1 - \alpha)$ zu bekommen, die dem wahren Werte $(H\ \text{Pikr.})_{H_2O}$ entsprechen oder ihm proportional sind. Denn $c_{H_2O}$ setzt sich in zunächst unbekannter Weise aus den in (18) angeführten Teilen zusammen und ist also nicht identisch mit der Gesamtkonzentration der Pikrinsäure allein.

Abschliessend kann also gesagt werden, dass eine Anzahl Verteilungsversuche sich einfacher als bisher deuten lassen und dass es wahrscheinlich gemacht werden konnte, warum bei solchen Phasen, die komplexe Pikrinsäuren zu bilden im Stande sind, Anomalien auftreten können. Zur richtigen Einschätzung dieser Versuche muss noch gesagt werden, dass oft sehr hohe molare Konzentrationen in der nichtwässrigen Phase benützt werden, wo die einfachen Gasgesetze (besonders für die gewählte Konzentrationsskala Mol pro Liter!) ihre Gültigkeit verlieren können[1].

Es sei noch darauf verwiesen, dass Druckers[2]) Versuche über die Verteilung von Pikrinsäure zwischen Benzol und wässrigen Säurelösungen — Jodsäure und Salzsäure — eine Berechnung nur in ähnlich annäherndem Masse erfahren können, wie z. B. die Levinschen Versuche, wo der Einfluss des Benzols auf die Gleichgewichte im Wasser auch nicht sicher zu eliminieren ist. Die wahre Stärke der Jodsäure (wohl etwa vergleichbar der der Pikrinsäure) ist nicht bekannt; nimmt man für $HCl$ vollständige Dissoziation an, dann bekommt man für die Versuche der zwei verdünntesten Lösungen ganz gute Übereinstimmung; bei den konzentrierteren Lösungen treten Abweichungen auf, wonach der Versuch grössere Werte für $c_{\text{Bzl.}}$ liefert als die Rechnung[3]).

Was die Einschätzung der von Rothmund und Drucker abgeleiteten Dissoziationskonstante 0·164 betrifft, so muss sie im Rahmen der gesamten Kenntnisse über die Dissoziation der Pikrinsäure erfolgen. Hierbei muss man darauf hinweisen, dass sie mit allen direkt gemessenen Dissoziationsgraden umso weniger vereinbar wird, zu je

[1]) Auf eine beschränkte Gültigkeit des M. W. Gesetzes weist z. B. Kuriloff mehrmals für Lösungen von Pikrinsäure in Benzol hin. [Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 90, 547, 673; **24**, 441, 697; **25**, 419 (1897/98)].

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 583 f, (1904).

[3]) Wegen ihres Farbstoffcharakters ist auch häufig die Verteilung von Pikrinsäure gegen feste Phasen untersucht worden, doch sind hier offensichtlich noch kompliziertere Verhältnisse massgebend als bei der Verteilung zwischen zwei Flüssigkeiten. Wir unterlassen daher die Diskussion, ob unsere Dissoziationswerte einfachere Verhältnisse erkennen lassen. [Von neueren Arbeiten siehe: Georgieviecs, Monatsh. **32**, 319 und 1075 (1911) (Seide); W. Suida, Zeitschr. f. physiolog. Chemie **85**, 308 (1913) (Wolle).]

grösseren Konzentrationen man geht. Hierüber wird besonders noch im Abschnitt über die Leitfähigkeit der Pikrinsäure in wässeriger Lösung näher zu reden sein.

### Affinität von organischen Molekülverbindungen aus Löslichkeiten der Pikrinsäure.

In Wasser ist von Brönsted[1]) die Affinität der heterogenen Reaktion: Pikrinsäure krist. + Naphthalin krist. = Naphthalinpikrinsäure krist. elektrometrisch nach einer einwandfreien Methode bei 20·1° zu 2048 cal.[2]) gemessen worden. Aus Löslichkeitsmessungen erhielt er mit den nach Rothmund und Drucker berechneten Aktivitäten der undissoziierten Säuremoleküle $A = 2190$; die Differenz beträgt 7% und liegt wohl ausserhalb der wahrscheinlichen Fehler. Mit unseren Werten der Aktivitäten der undissoziierten Moleküle (loc. cit. S. 290):

$$20{\cdot}1^{\circ}\begin{cases} c_1' = 0{\cdot}00481 \\ c_1'' = 0{\cdot}000153 \end{cases}$$

erhält man: $A_{20} = 2010$ cal. in viel besserer, sicher innerhalb der Fehlergrenzen liegender Übereinstimmung mit der elektrometrischen Messung.

Die oben schon erwähnten Untersuchungen Kuriloffs über heterogene Gleichgewichte von Molekülverbindungen sind viel zu wenig genau, um bei den hier in Frage kommenden Differenzen herangezogen werden zu können.

### d) Die Leitfähigkeit der Pikrinsäure.

Vergleicht man — zunächst ohne Rücksicht auf $\lambda_\infty$ — die in neuerer Zeit bei 25° gemessenen Werte von $\lambda_v$ der Pikrinsäure (vgl. Fig. 5), so findet man keine gute Übereinstimmung. Untereinander stimmen bis $c \sim 0{\cdot}001$ die Werte von H. Gorke[3]), J. Kendall[4]), S. M. Neale[5]) ganz gut; durchwegs merklich kleiner sind die Werte von Rothmund und Drucker[6]). Die Werte anderer Autoren zeigen grosse Unterschiede gegen diese Messungen, besonders sind die allein im Kohlrausch-Holborn aufgenommenen H. C. Jonesschen Zahlen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 284 (1911).

[2]) Diese Zahl ist mit den von Lewis und Randall zusammengestellten Normalwerten der universalen Konstanten neu berechnet. [Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1993 (1914)].

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 500 (1908).

[4]) Proc. Roy. Soc. **85** A, 200 (1911).

[5]) Trans. Far. Soc. XVII, 505 (1921).

[6]) Loc. cit., S. 845.

sicher viel zu klein. Wir wollen die Kurve, die sich durch die Werte der erstgenannten drei Autoren legen lässt, als Maximalwerte, die Rothmund-Druckerschen Zahlen als Minimalwerte ansehen.

Noch grössere Verwirrung herrscht in bezug auf $\lambda_\infty$. S. M. Neale hat versucht, aus seinen Messungen $\lambda_\infty$ zu extrapolieren und bekommt $\lambda_\infty = 376$. Ein Blick auf unsere Fig. 5 genügt, um zu erkennen, dass dieser Wert sicher zu klein ist. Die Pikrinsäure ist unter 0·001 jedenfalls über 99% dissoziiert und der Gang von $\lambda_v$ gegen $\sqrt[3]{c}$ ist in dieser Gegend bei derart starken Elektrolyten stets noch nahezu linear: Neales Werte unter 0·001 brechen aber in scharfem Winkel von seinen anderen Zahlen ab. Bezeichnend ist, wie er sein $\lambda_\infty$ erhält; er probiert, wie man $\lambda_\infty$ zu wählen hat, damit mit $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ das

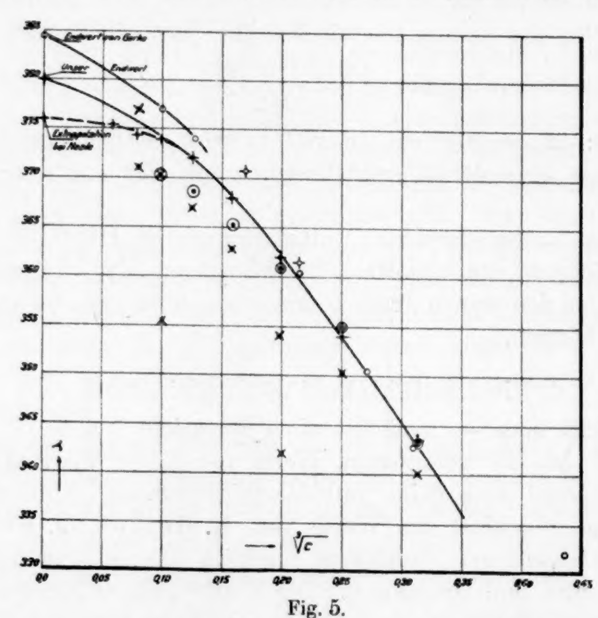


Fig. 5.

Molekulare Leitfähigkeiten der Pikrinsäure bei 25° (ältere Werte umgerechnet).

- ⊙ R. Bader, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 289 (1890).
- B. Kuriloff, Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 90 (1897).
- V. Rothmund und C. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 845 (1904).
- ○ H. Gorke, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 500 (1908).
- H. C. Jones und Jacobson, Amer. Chem. Journ. **40**, 397 (1908).
- ◎ J. Kendall, Proc. Roy. Soc. **85** (A), 200 (1911).
- S. M. Neale, Trans. Far. Soc. **17**, 505 (1921).

M. W. Gesetz möglichst gut erfüllt wird. Bei einem so von der sonstigen Erfahrung abweichenden Gang von $\lambda_v$ mit $\sqrt[3]{c}$ muss dieses an und für sich bedenkliche Verfahren zu einem falschen Wert führen.

Sicher wäre die Ermittlung von $\lambda_\infty$ nach Kohlrauschs Gesetz: $\lambda_\infty = \lambda_{H^+} + \lambda_{Pikr.^-}$. Doch von beiden Ionenleitfähigkeiten ist bis jetzt nur $\lambda_{H^+}$ mit erheblicher Sicherheit bei 25° zu 350·0 festgestellt[1]). Eigentümlich widerspruchsvoll sind die Daten über die Grösse $\lambda_{Pikr.^-}$. *Na*-Pikrat ist von Kohlrausch und neuerdings von Kendall[2]) in sehr guter innerer Übereinstimmung gemessen; durch Extrapolation der fast identischen Zahlen beider Autoren wird $\lambda_\infty = 85{\cdot}7$ erhalten und wenn $\lambda_{Na^+} = 51{\cdot}2$[1]) gesetzt wird, dann wäre $\lambda_{Pikr.} = 34{\cdot}5$. H. Gorke findet im ganzen aber sehr viel kleinere Leitfähigkeiten des *Na*-Pikrats; er leitet aus diesen den Endwert 81·8 ab. Dies würde ergeben: $\lambda_{Pikr.} = 30{\cdot}6$. Eine gewisse Stütze findet dieser auffallend viel niedrigere Wert in einer Untersuchung von Walden und Ulich[3]), die aus Messungen bei 18° und 100° auf die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für das Pikration schliessen; sie berechnen für 25°: $\lambda_{Pikr.^-} = 29{\cdot}6$. Da Gorke ersichtlich sorgfältig gearbeitet hat und auch die Walden-Ulichsche Überlegung vermutlich auf sicherer Basis ruht, wollen wir 30·0 als Minimalwert für $\lambda_\infty$ ansehen. Als Maximalwert wählen wir 34·0; also $\lambda_\infty$ (min.) = 380; $\lambda_\infty$ (max.) = 384.

Nach den Bjerrumschen Anschauungen muss $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ immer kleiner sein, als der wahre Dissoziationsgrad; denn die elektrostatische Wir-

[1]) S. Noyes und Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 479 (1912). In Versuchen mit besonders umfassenden Vorsichtsmassregeln fanden kürzlich Ch. A. Kraus und H. C. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2429 (1922) den Wert: 349·93 (an $HJO_3$); später H. C. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2017, 1923 den fast identischen: 349·89 (an $HCl$).

[2]) Proc. Roy. Soc. **85** A, 205 (1911); hier werden präparative Erfahrungen mitgeteilt, nach denen es nicht unwahrscheinlich sein könnte, dass ein hartnäckig zurückgehaltener Wassergehalt des festen Salzes der Grund für die niedrigen Werte der anderen Autoren sein könnte. Doch hat Gorke auch Lösungen von Pikrinsäure mit *Na* neutralisiert und ihren Gehalt nach der Messung sorgfältig bestimmt, wie auch Walden und Ulich sehr bestimmte Angaben über die Sicherheit ihrer Konzentrationen machen, zudem mehrere Pikrate untersucht wurden. Doch finden sich bei diesen Autoren keine Angaben über die Nachprüfung, ob das Platinschwarz nicht eine — je nach Grösse, Platinierungsgrad usw. der Elektroden verschieden starke — Adsorption des stark adsorbierbaren Pikrations ausgeübt hat. Solche Störungen können vielleicht auch teilweise für die ungewöhnlich grossen Schwankungen der Werte $\lambda_v$ der Pikrinsäure selbst in Frage kommen. Eine genaue Nachprüfung der Verhältnisse ist bei derartigen Diskrepanzen an einer leicht rein erhältlichen Substanz wohl sehr wünschenswert.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 225 (1923).

kung der Ionen wirkt hemmend auf ihre Bewegung im elektrischen Felde. Dies Verhalten trifft von allen bisher angegebenen Dissoziationsgraden nur für unsere kolorimetrisch gemessenen zu, wie schon aus Fig. 1 hervorgeht, wo die von Neale wenigstens um etwa 1% zu gross berechneten $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ mit eingetragen sind. Hier sieht man auch, dass die aus $K = 0.164$ berechneten Werte bei Konzentrationen über 0.01 beginnen unter $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ zu sinken; diese — theoretisch vollkommen unverständliche — Divergenz sieht (siehe z. B. Rothmund und Drucker, loc. cit. S. 846) bei grösseren Konzentrationen schliesslich so aus[1]):

| $c$ | $\frac{\lambda_v}{380}$ | $\alpha$ aus $K = 0.164$ | $\Delta$ |
|---|---|---|---|
| 0.03125 | 0.895 | 0.859 | —4.2% |
| 0.05 | 0.873[2]) | 0.804 | —8.6% |

Im Sinne der neueren Anschauungen ist:

$$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \alpha \cdot f\mu; \quad f\mu = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \cdot \frac{1}{\alpha}$$

wo $f\mu$ den elektrostatischen Einfluss charakterisiert, $< 1$ ist und für Säuren nicht sehr verschieden zu sein pflegt, weil ja hier das $H_{\text{Ion}}$ den weitaus grössten Teil zu $\lambda_v$ beiträgt; folgende Tabelle vereinigt die Ergebnisse unserer Diskussion.

Tabelle 8.
Der Leitfähigkeitskoeffizient der Pikrinsäure bei 25°.

| $V$ | $c$ (Millimol) | $\frac{1}{\alpha}$ | $\frac{\lambda_v \text{ max.}}{380}$ | $\frac{\lambda_v \text{ min.}}{384}$ | $f\mu$max. | $f\mu$min. | $f\mu_{HCl}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 512 | 1.953 | 1.0097 | 0.979 | 0.955 | 0.989 | 0.964 | 0.986 |
| 256 | 3.906 | 1.016 | 0.968 | 0.945 | 0.983 | 0.960 | 0.982 |
| 128 | 7.813 | 1.028 | 0.955 | 0.922 | 0.981 | 0.948 | 0.973 |
| 64 | 15.63 | 1.046 | 0.932 | 0.913 | 0.975 | 0.954 | 0.9615 |
| 32 | 31.25 | 1.075 | 0.902 | 0.885 | 0.970 | 0.951 | 0.949 |
| 20 | 50.00 | 1.101 | 0.873 | — | 0.961 | — | 0.940 |

1) Rothmund und Drucker erhalten für das Verhältnis $\frac{\lambda_v}{400}$ besseren Anschluss an ihre Zahlen, doch kann dieser Endwert jetzt mit Bestimmtheit als falsch bezeichnet werden.

2) Messung von Gorke, loc. cit.

Hier ist $\alpha$ aus unseren Fig. 1 und 3 abgelesen; $f\mu_{HCl}$ ist einer Kurve entnommen, deren Grundlagen die Zahlen $\lambda_v$ für $HCl$ bei 25° von Noyes und Falk, loc. cit. und von H. C. Parker, loc. cit. darstellen ($\lambda_\infty = 425{\cdot}8$). Die Grössen $f\mu$ der Pikrinsäure sind offenbar sehr empfindlich gegen Fehler in $\lambda_v$, und in $\lambda_\infty$, wie es sich ja überhaupt nur um Schwankungen sehr geringer absoluter Grösse handelt. Leider sind, wie oben besprochen, beide Werte nicht sicherer als auf etwa 1% und mehr. Man kann also das Intervall zwischen $f\mu_{\text{max.}}$ und $f\mu_{\text{min.}}$ nur als Zone der wahrscheinlichsten experimentellen Werte der wirklichen $f\mu$ ansehen. Man sieht, dass $f\mu_{HCl}$ — deren Sicherheit höher einzuschätzen ist — in diese Zone fällt. Die Deutung der Leitfähigkeitswerte im Sinne der neueren Anschauung führt also zu ganz natürlichen Resultaten.

Aus den schon oben angedeuteten Gründen kann dem von S. M. Neale aus Leitfähigkeitswerten in Wasser abgeleiteten Werte der Dissoziationswärme der Pikrinsäure keine Bedeutung zuerkannt werden, ebensowenig der Tatsache, dass er mit seinen $\alpha$-Werten bei 25° eine „Dissoziationskonstante" finden konnte, die mit unserem Werte $K_0$ fast identisch ist. Die indirekte Ermittlung von $\lambda_\infty$ aus der postulierten Gültigkeit des M. W. Gesetzes ist überhaupt grundsätzlich nicht begründet[1]; nach sorgfältigen Messungen scheinen ja tatsächlich bei einigen sehr starken Elektrolyten die Werte $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ einer Formel zu genügen, die dem M. W.-Gesetz formal gleicht. Doch tritt dies Verhalten erst in extrem hohen Verdünnungen auf und schliesslich führt es zu absoluten Werten von „Dissoziationskonstanten", die in unvereinbarem Gegensatz zu unseren ganzen Erfahrungen stehen. Nach Washburn und Weiland[2] soll z. B. $KCl$ eine Massenwirkungskonstante 0·02 haben, nach H. C. Parker $HCl$ eine solche von 0·105. Diese gelten allerdings für Konzentrationen $< 5{\cdot}10^{-4}$. Man weiss in grossen Zügen, wie die Ionengleichgewichtskonstanten von der Elektrolytkonzentration abhängen und dass die auf Konzentrationen bezogenen Grössen log $K_c$ mit $\sqrt[3]{c_{\text{Ion}}}$ etwa linear wachsen. Doch wäre nach der üblichen Schnelligkeit dieser Zunahme von $K_c$ $KCl$ auch in Konzentrationen von 0·1 norm. ein Elektrolyt, der schwächer wäre als die Pikrinsäure! Und die thermodynamische Konstante $K$ für die Pikrinsäure wäre grösser

[1] Siehe hierüber auch: Ch. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1087 (1920); Ph. Gross und O. Redlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 315 (1923).

[2] E. W. Washburn und H. J. Weiland, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 106 (1918).

als die für $HCl$, wo wir doch wissen, dass dies bei mässig verdünnten Lösungen bestimmt nicht der Fall ist.

Diese und ähnliche Zahlenwerte sprechen also nicht für die klassische Dissoziationstheorie, sondern — wegen ihrer Unvereinbarkeit mit unseren chemischen Erfahrungen — dagegen[1]. Eine dem M. W.-Gesetz analog gebaute Formel für $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ kann nur den Charakter einer empirischen Regel haben, wenn sie für starke Elektrolyte erst im Bereich verdünntester Lösungen anwendbar gefunden wird und die „Konstante" schon in Ionenkonzentrationen von wenigen Millimolen Steigerungen um 100% und mehr erfährt.

Erwähnt soll noch werden, wie im Sinn der neueren Auffassung die Druckerschen Leitfähigkeitsmessungen an Gemischen von Pikrinsäure und Salzsäure[2] zu deuten wären. $f\mu$ ist für jedes Ion eine Funktion der Ionenkonzentration $c_{\text{Ion}}$; für die spezifische Leitfähigkeit $l$ einer solchen Lösung, wo $HCl$ als vollständig dissoziiert angesehen werden muss, gilt also:

$$1000 \cdot l = c_{HCl}\,(\lambda_{H^+} \cdot f\mu_{H^+} + \lambda_{Cl^-} \cdot f\mu_{Cl^-}) + \alpha \cdot c_{H\,\text{Pikr.}}\,(\lambda_{H^+} \cdot f\mu_{H^+} + \lambda_{\text{Pikr.}^-} \cdot f\mu_{\text{Pikr.}^-}).$$

Um $l$ zu berechnen, braucht man also die Kenntnis von $\alpha$, woraus $c_{\text{Ion}}$, die totale Ionenkonzentration folgt; ausserdem die Kenntnis der Kurven $f\mu$ gegen $c_{\text{Ion}}$ für alle drei Ionen. $\alpha$ kann nur durch ein Näherungsverfahren gewonnen werden; und die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen als Funktion von $c_{\text{Ion}}$ bei 18° sind noch nicht mit genügender Sicherheit bekannt. Vorläufige Rechnungen ergaben gute Resultate, doch soll von der Wiedergabe einstweilen abgesehen werden, da die Unsicherheiten ihrer Unterlagen die Fehler der sorgfältigen Messungen Druckers wesentlich übersteigen. —

Überblickt man die Ergebnisse der gesamten Diskussion, so muss man sagen, dass die Anwendung der Bjerrumschen Ansichten ein viel einheitlicheres Bild der Dissoziationsverhältnisse liefert, als die klassische Dissoziationstheorie. Man wird dies am besten erkennen, wenn man die nach verschiedenen Methoden gefundenen, nach der klassischen Theorie berechneten Dissoziationsgrade $\gamma$ miteinander vergleicht. Wir wählen Werte bei nahe gleichen Konzentrationen der Säure.

| Methode | $c_{\text{Säure}}$ | $\gamma$ |
|---|---|---|
| Leitfähigkeit | 40 | 0.882—0.867 (je nach $\lambda_\infty$ usw., siehe oben) |
| Kryoskopie | 42.2 | 0.697 |
| Elektrometrische $H^+$-Bestimmung | 40.1 | 0.745 |
| Verteilung gegen Benzol | 39.9 | 0.832 |
| Kolorimetrie | 39.9 | 0.919 |

[1] Die Sachlage wäre ganz anders, wenn sich für $HCl$ z. B. ein Wert $>10$ ergäbe.
[2] C. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 586 (1904).

Die Differenzen liegen ausserhalb der Fehlergrenzen wohl jeder einzelnen Methode! Wie die Arrheniussche Theorie diese Unterschiede zu erklären hätte, ist aus ihrer ursprünglichen Gestalt jedenfalls in keiner Weise ersichtlich. Die neue Anschauung stellt dagegen zwischen allen direkt gemessenen Werten von $\gamma$ einen natürlichen Zusammenhang her, wenn man den letzten Wert als wahren Dissoziationsgrad ansieht; allerdings verlangt sie für den aus der (indirekten) Verteilungsmethode gewonnenen Wert eine Abänderung der Rechnungsvoraussetzungen. Dafür schlägt sie aber andererseits eine Brücke zum Verständnis der Sonderstellung des Pikrations in der Kolloidchemie.

## C. Die Dissoziation der Pikrinsäure in konzentrierten Elektrolytlösungen.

### I. Allgemeines.

In konzentrierteren Elektrolytlösungen wird Formel (3) für $\log f_a$ sicher nicht mehr brauchbar sein, und ausserdem werden dann die Ionenwirkungen auf die Aktivität der undissoziierten Moleküle bemerkbar. Ohne hier auf die möglichen Ursachen dieser Erscheinungen einzugehen, soll darauf verwiesen werden, dass über 0·1 norm. $f_a$ bei den meisten Ionen zunächst langsamer fällt, als nach Gleichung (3) zu erwarten. Die Ermittlung von $K_c$ kann man auf verschiedene Weise versuchen; zunächst kann man ganz entsprechende feinkolorimetrische Messungen vornehmen, wie wir es in Wasser gemacht haben, mit Säure, die in einer Salzlösung aufgelöst ist. Ein solcher Versuch wird zunächst beschrieben. Dann sind aber auch Messungen von „Puffergleichgewichten“ möglich, über die später berichtet wird. Besonders günstig ist, dass man wegen der Färbung des Pikrations hier beide Arten von Gleichgewichten untersuchen kann, sowohl die aus Säure + $HCl$, als die aus Säure + Pikrat.

### II. Messungen.

#### a) Feinkolorimetrischer Vergleich von Pikrinsäure mit Pikratlösungen in 0·5 norm. $NaCl$.

Vorversuche zeigten, dass die Pikrinsäure in $NaCl$-Lösung tatsächlich bedeutend stärker dissoziiert ist, als in Wasser. Dies bedeutet eine Einschränkung des Gebietes einigermassen sicherer Dissoziationsmessungen. Doch fällt in solchen Lösungen der Einwand weg, dass eventuell das Pikration in der sauren Lösung anders absorbiere als in der Salzlösung: bei diesen Versuchen ist ja die Ionenkonzentration,

überhaupt die Zusammensetzung der als „Lösungsmittel“ dienenden Salzlösungen praktisch identisch.

Von den Einzelheiten der Messung, über die nichts neues zu sagen ist, sei hier abgesehen. Die Identität von Salz- und Säurelösung wurde, wie oben beschrieben, ausdrücklich festgestellt. Als Dissoziationsgrad für $c = 9{\cdot}994$ Millimol fanden wir $98{\cdot}8\,\%$; hieraus folgt $K_c = 0{\cdot}8224$, $\log K_c + 1 = 0{\cdot}9151$.

Würde man bei wechselnder Pikrinsäurekonzentration die Salzkonzentration konstant halten, dann blieben $f_a$ der Ionen und der Neutralmoleküle konstant und man bekäme in solchen Lösungen Gültigkeit der M.W.-Formel für die Konzentrationen; die „Konstante“ ist natürlich von der thermodynamischen entsprechend verschieden[1]).

In einer solchen Salzlösung wäre es vielleicht möglich, feinkolorimetrisch zu prüfen, ob dies für die Dissoziation der Pikrinsäure zutrifft; ebenso könnten hierzu elektrometrische Messungen herangezogen werden; und besonders interessant wären Verteilungsversuche mit solchen Lösungen: man wüsste in diesem Falle, dass in der Wasserphase das M.W.-Gesetz gilt und könnte auf die Gültigkeit des einfachen Verteilungssatzes oder das M.G. der Pikrinsäure in der nichtwässerigen Phase bündige Schlüsse ziehen.

b) Optische Messungen an Gemischen aus Säuren $+ HCl$[2]).

Rechnet man mit Ionenkonzentrationen, dann gilt für diese Gleichgewichte:

$$\frac{c_{\text{Pikr.}^-}}{c_{H\,\text{Pikr.}}} = \frac{K_c}{c_{H^+}} = \frac{\alpha}{1-\alpha}; \quad K_c = \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot c_{H^+},$$

$K_c$ ist hier eine Funktion wesentlich von $c_{HCl}$, das sich von der Ionennormalität praktisch nicht unterscheidet; denn $c_{H\,\text{Pikr.}}$ war $1{\cdot}01 \cdot 10^{-3}$ und $c_{HCl} \geqq 0{\cdot}1$; ausserdem war ja nur ein Bruchteil der Pikrinsäure dissoziiert. $\alpha$ wurde durch Vergleich der Farbtiefe der Pufferlösung gegenüber der Farbtiefe des Salzes in $1{\cdot}01 \cdot 10^{-3}$ norm. Lösung ge-

[1]) Siehe hierzu die Arbeiten Brönsteds über die Anwendbarkeit der Gasgesetze in solchen Lösungen: Medd. f. K. Vetensk. Akad. Nobelinst. V, Nr. 25 (1919); Det. Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Math. Fys. Medd. III, **9** (1920).

[2]) Nach einer sehr einfachen kolorimetrischen Methode haben L. Michaelis und P. Gyemant, Bioch. Zeitschr. **109**, 208 (1920) ebensolche Messungen ausgeführt; sie finden zwar auch Dissoziationsfunktionen, die merklich grösser sind als der Rothmund-Druckersche Wert 0·164, aber doch wesentlich kleiner als die von uns gefundenen. Bei der ziemlich grossen Empfindlichkeit von $K_c$ gegen Fehler in $\alpha$ (siehe S. 413) ist dies kaum zu verwundern, wenn man bedenkt, welche Fehler bei ihnen vorkommen konnten.

wonnen. Auch hier arbeiteten wir kolorimetrisch und stellten eine Keilwertskala fest, die bestimmten Salzkonzentrationen entsprach, also 1; 0·8; 0·6; 0·4; 0·3 · 1·01 · $10^{-3}$ norm. Salz. Es ergibt sich eine schwach gekrümmte Kurve der Keilwerte (Extinktionen) gegen die Salzkonzentrationen. Da nach allen Analogien (siehe die vorhergehende Arbeit) im Gebiet so hoher Elektrolytkonzentrationen ein Effekt des Elektrolytzusatzes auf die Absorption des Pikrations vorhanden sein wird, haben wir experimentell den Einfluss von 0·25; 0·5; 1 und 2 norm. $NaCl$ auf die Keilwerte der verschiedenen Salzkonzentrationen festgestellt. Er ist überall merklich gross. Es ergab sich, dass diejenigen Werte $K_c$ sich an die in Fig. 2 gegebene Gerade gut anschliessen, die unter der Voraussetzung berechnet sind, dass der optische Effeft des $H^+$-Ions gleich dem des $Na^+$ ist. Doch muss man überhaupt bedenken, dass $K_c$ gegen Fehler in $\alpha$ recht empfindlich ist. Es ist nämlich:

$$\frac{dK}{K} = \frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{\alpha},$$

d. h. bei $\alpha = 0·9$ ist $\frac{dK}{K}$ 10mal so gross wie $\frac{d\alpha}{\alpha}$. Wir geben im nachstehenden die Resultate dieser Versuchsreihe wieder; die Werte $K_c$ spiegeln etwa den Gang wieder, der in $HCl$-Lösungen der angegebenen Konzentration vorhanden ist.

Tabelle 9.

| $c_{HCl}$ | $\alpha$ | $K_c$ | $\log K_c + 1$ |
|---|---|---|---|
| 0·116 | 0·852 | 0·666 | 0·824 |
| 0·463 | 0·620 | 0·755 | 0·878 |
| 0·925 | 0·39 | 0·591 | 0·772 |
| 1·15 | 0·315 | 0·529 | 0·724 |
| 1·38 | 0·257 | 0·478 | 0·679 |
| 1·61 | 0·205 | 0·415 | 0·618 |

Man könnte die Werte $K_c$ für solche Lösungen sicherer stellen, in denen man die Totalionenkonzentrationen konstant hält und den Gehalt an $HCl$ zwar wechselt, aber entsprechende Mengen von Salz, z. B. $LiCl$ hinzufügt. Je reicher an $HCl$ solche Mischungen sind, desto mehr wird sich der Wert von $K_c$ dem wahren in $HCl$ der gewählten Totalkonzentration nähern und — bei genügend genauer optischer Methode — würde man durch eine geringe Extrapolation einen recht sicheren Wert für $K_c$ erhalten.

Solche Versuche können aber — damit eben die Zusammensetzung der Lösung nicht zu stark variiert — nur in Lösungen mit recht hohem Gesamtelektrolytgehalt vorgenommen werden, denn man muss ja wegen des grossen absoluten Wertes von $K_c$ ziemlich grosse $H^+$-Konzentrationen anwenden (siehe S. 390). Zur Er-

gänzung der oben angeführten photoelektrischen Messungen bei kleineren $HCl$-Konzentrationen — deren Verfeinerung aus äusseren Gründen vorläufig nicht möglich war — konnten einige spektrophotometrische Messungen bei 436 m$\mu$ vorgenommen werden[1]. Um die hier ja grösseren Fehler der optischen Messung möglichst zu kompensieren, wurden jeweils zwei Füllungen sorgfältig durchgemessen. Sonst war die Art der Auswertung ähnlich wie eben beschrieben. Wir geben die Zahlen wie oben:

| $c_{HCl}$ | $\alpha$ | $K_c$ | $\log K_c + 1$ |
|---|---|---|---|
| 0·09 | 0·875 | 0·630 | 0·800 |
| 0·1 | 0·865 | 0·641 | 0·807 |
| 0·2 | 0·775 | 0·689 | 0·838 |
| 0·25 | 0·740 | 0·711 | 0·852 |

Man sieht, dass sie sich gut in die Zahlen der ersten Tabelle einfügen. Der dort gegebene Wert für $c_{HCl} = 0·463$ lässt übrigens erkennen, dass er zu dem in 1. bestimmten für 0,5 $NaCl$ gut passt. Doch soll wegen der immerhin ziemlich grossen Unsicherheit aller dieser Werte hierauf kein besonderes Gewicht gelegt werden.

Es wurden schliesslich noch ähnliche Messungen an Lösungen gemacht, die immer annähernd konstant 1·0 norm. an Salz waren und zwar wurde $LiNO_3$ gewählt, um einen Vergleich mit elektrometrischen Werten (siehe den nächsten Abschnitt) zu ermöglichen. Diese Messungen wurden ebenfalls bei 436 m$\mu$ am Spektrophotometer gemacht.

Der Extinktionskoeffizient der $1·290 \cdot 10^{-4}$ norm. Pikrinsäure in 1 norm. $LiNO_3$ wurde zu 4193 gemessen. Es wurde nun z. B. 0·1 norm. $HCl$ zugefügt, aber nur 0·9 norm. $LiCl$ verwendet usw.; die Extinktion $E$ der Lösungen ist proportional $\alpha$.

| $c_{PiS}$ | $c_{HCl}$ | $c_{LiNO_3}$ | $E = \log \frac{J_0}{J}$ | $\alpha = \frac{E}{1·083}$ | $K_c = \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot c_{H^+}$ | $\log K_c + 1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $1·290 \cdot 10^{-4}$ | — | 1·0 | 1·083[2] | 1·00 | — | — |
| $1·290 \cdot 10^{-4}$ | 0·10 | 0·90 | 0·923 | 0·852 | 0·58 | 0·76 |
| $1·290 \cdot 10^{-4}$ | 0·15 | 0·85 | 0·876 | 0·808 | 0·63 | 0·80 |
| $1·290 \cdot 10^{-4}$ | 0·20 | 0·80 | 0·827 | 0·763 | 0·64 | 0·81 |

Die Schwankungen in $K_c$ sind aus den möglichen Versuchsfehlern zu erklären; ausserdem wird ja mit höherem $HCl$-Gehalt die Zusammensetzung der Lösung immer mehr geändert, wodurch eine Reihe von störenden Einflüssen stärker hervortreten; $f_a$ wird mehr nach der Grösse hin verschoben werden, die es in reiner $HCl$ hat und ebenso wird der Einfluss der $H^+$-Ionen auf die Absorption des Pikrations sich bemerkbar machen. Doch geben die Zahlen sicher eine richtige Vorstellung von der Stärke der Pikrinsäure in 1 norm. $LiNO_3$; sie liegen auch in ganz vernünftigem Verhältnis zu den Ergebnissen in $HCl$.

[1]) Auch die Möglichkeit der Ausführung dieser wie aller später beschriebenen Versuche verdanken wir dem Entgegenkommen von Professor N. Bjerrum. Sie sind mit dem König-Martensschen Spektrophotometer des chemischen Laboratoriums der Kgl. Landwirtschaftl. und Tierärztl. Hochschule zu Kopenhagen gemacht.

[2]) Diese Werte sind Mittelwerte aus zwei Versuchsreihen.

### c) Elektrometrische Messungen an Mischungen von Säure und Pikrat.

Setzt man zu einer Pikrinsäurelösung Pikrat, dann wird die $H^+$-Konzentration sinken; nimmt man dies bei „Salzkonstanz“ vor, dann ist das Verhältnis der (elektrometrisch messbaren) $H^+$-Aktivitäten gleich dem Verhältnis der wahren Dissoziationsgrade. Hat man also zuerst eine praktisch vollständig dissoziierte Säurelösung, dann erhält man aus der Potentialdifferenz $\Delta \Pi$ einer „Puffermischung“ gegen die Säurelösung direkt den Dissoziationsgrad $\alpha$ der Säure in der Mischung:

$$\frac{\Delta \Pi}{59.1} = \log \frac{1}{\alpha}\,.$$

Wegen der hohen Konstante $K_c$ der Pikrinsäure kann man nur ein sehr leicht lösliches Pikrat anwenden; es ist:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_c}{c_{(\mathrm{Pikr.'})}}$$

und damit $\alpha$ einen einigermassen sicher feststellbaren Wert erreicht, muss $c_{(\mathrm{Pikr.'})}$ vergleichbar gross mit $K_c$ sein. Wir fanden im Lithiumpikrat ein sehr geeignetes Salz; es ist ausserdem leicht rein zu erhalten, wie auch Walden und Ulich[1]) festgestellt haben. Zur Herstellung der Lösungen wurde besonders gutes Leitfähigkeitswasser der Leitfähigkeit $5\cdot10^{-7}$ verwendet und stets auf Fernhaltung von Laboratoriumsluft geachtet. Die elektrometrischen Messungen geschahen mit der Chinhydronelektrode und derselben Apparatur wie oben geschildert bei 25° (siehe S. 386).

Die Ergebnisse zeigt folgende Zusammenstellung:

| $c_{(H\,\mathrm{Pikr.})}$ | $c_{(Li\,\mathrm{Pikr.})}$ | $c_{LiNO_3}$ | $\Pi$ | $\Delta\Pi$ | $\alpha$ | $K_c = \frac{\alpha}{1-\alpha}\cdot c_{\mathrm{Pikr.}}$ | $\log K_c + 1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $8\cdot10^{-3}$ | — | 0·89[2]) | 329·1 | — | — | — | — |
| $8\cdot10^{-3}$ | 0·058 | 0·85 | 326·7 | 2·4 | 0·910 | 0·59 | 0·78 |
| $8\cdot10^{-3}$ | 0·107 | 0·80 | 325·4 | 3·7 | 0·865 | 0·685 | 0·84 |
| $8\cdot10^{-3}$ | 0·157 | 0·76 | 324·3 | 4·8 | 0·830 | 0·77 | 0·89 |
| $8\cdot10^{-3}$ | 0·207 | 0·712 | 322·9 | 6·2 | 0·785 | 0·76 | 0·88 |

Diese Werte stimmen unter sich einigermassen überein. Auch passen sie gut zu den oben angeführten optisch gefundenen Zahlen. Hier könnte sich bei der Entfernung von reinem $LiNO_3$ noch ein anderer störender Faktor geltend machen: Der Salzeinfluss auf das Normalpotential der Chinhydronelektrode ist in reinem $LiNO_3$ verschieden von dem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 69 (1923). Wir haben die Reinheit unseres Präparates auch spektrophotometrisch geprüft; ebenso wurde die Konzentration der Lösungen optisch gemessen.

[2]) Durch ein erst nachträglich bemerktes Versehen in der Konzentrationsherstellung der $LiNO_3$-Urlösung ist hier die Totalkonzentration etwa 0·9 und steigt dann nach unten langsam an, was aber bei der hier angestrebten Genauigkeit ohne Belang ist.

der Mischungen; doch kann man nach den von S. P. L. Sörensen und Mitarbeitern[1]) gefundenen Zahlen für diesen Effekt schliessen, dass es sich nur um recht kleine Einflüsse handeln wird; das Berührungspotential wird sich ändern usw. Doch scheint diese Methode recht brauchbar zur Abschätzung der Stärke solcher starker Säuren, die genügend lösliche Salze besitzen und bei denen aus früher schon erwähnten Gründen Messungen an Puffern in verdünnten Lösungen nicht ausführbar sind. Man bekommt so allerdings nur Werte für die Konstanten $K_c$ in Salzlösungen; sie werden aber jedenfalls gute Vergleiche verschiedener Säuren zulassen. Kolorimetrische Vergleiche mit Salzen, wie sie bei der Pikrinsäure möglich waren, sind bei vielen solchen Säuren einstweilen ganz ausgeschlossen, wegen der ungünstigen Lage der optischen Absorption, zumal manche Säuren noch bedeutend stärker als Pikrinsäure sein werden und damit die Schwierigkeiten des Farbvergleichs in einigermassen verdünnten Lösungen zu gross werden.

### III. Diskussion und Anwendung der Resultate.

In Fig. 6 sind alle für $\log K_c$ der Pikrinsäure erhaltenen Werte in Abhängigkeit von $\sqrt[3]{c_{\text{Ion}}}$ aufgetragen. Da

$$K = \frac{f_{a_{H^+}} \cdot f_{a_{\text{Pikr.}^-}}}{f_{a_{(H\,\text{Pikr.})}}} \cdot K_c; \qquad K_c = \frac{f_{a_{(H\,\text{Pikr.})}}}{f_{a_{H^+}} \cdot f_{a_{\text{Pikr.}^-}}} \cdot K \tag{1a}$$

spiegelt also die Kurve den Gang des Quotienten vor $K$ mit $\sqrt[3]{c_{\text{Ion}}}$ wieder.

Von dem im Zähler stehenden Wert $f_{a_{(H\,\text{Pikr.})}}$ kann man annehmen, dass er in Analogie mit den Ergebnissen der zahlreichen Versuche über die „Aussalzung“ von Nichtelektrolyten etwa folgenden Gang mit $\sqrt[3]{c_{\text{Ion}}}$ zeigt:[2])

| $c_{\text{Salz}}$ | $\sqrt[3]{c_{\text{Ion}}}$ | $f_{a_{(H\,\text{Pikr.})}}$ | $\log f_{a_{(H\,\text{Pikr.})}}$ |
|---|---|---|---|
| 0·1 | 0·585 | 1·05 | 0·021 |
| 0·25 | 0·793 | 1·10 | 0·042 |
| 0·5 | 1 | 1·22 | 0·086 |
| 1 | 1·26 | 1·51 | 0·179 |
| 2 | 1·59 | 2.62 | 0·418 |

[1]) S. P. L. Sörensen, M. Sörensen und K. Linderström-Lang, Medd. fra Carlsb. Laborat. Bd. 14, Nr. 14, 1921, fanden für 1 norm. $NaCl$ (loc. cit. S. 4) einen Effekt von 2·3 Millivolt. Zahlen für andere Salze sind von ähnlicher Grössenordnung, Differenzen zwischen verschiedenen Salzen also von kleinerer Grössenordnung.

[2]) Diese Zahlen sind aus der Löslichkeitserniedrigung von Äthylacetat bei 28° durch $NaCl$-Zusatz entnommen [H. Euler, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 365 (1899)]. Das gewählte Beispiel zeigt vielleicht eine verhältnismässig starke Aussalzwirkung, doch bleibt die Grössenordnung wesentlich die gleiche bei verschiedenen ähnlichen Salzen und verschiedenen Nichtelektrolyten.

Will man also aus der Kurve einen Anhaltspunkt über den Gang von $f_{a_{H^+}} \cdot f_{a_{Pikr.^-}}$ mit der Ionenkonzentration $c_{Ion}$ erhalten, dann muss man den Quotienten $\frac{K_c}{f_{a_{(H\,Pikr.)}}}$ bzw. die Differenz $\log K_c - \log f_{a_{(H\,Pikr.)}}$ betrachten. Die Grösse der Korrektur ist natürlich unsicher. Aussalzversuche von $HCl$ gegenüber einem der Pikrinsäure ähnlichen Stoff, z. B. Trinitroanisol, könnten zur Beantwortung dieser Frage sichere Anhaltspunkte liefern. Der Eintrag der oben errechneten Zahlen in die Kurve zeigt, dass auf alle Fälle das Maximum weiter nach links gerückt wird.

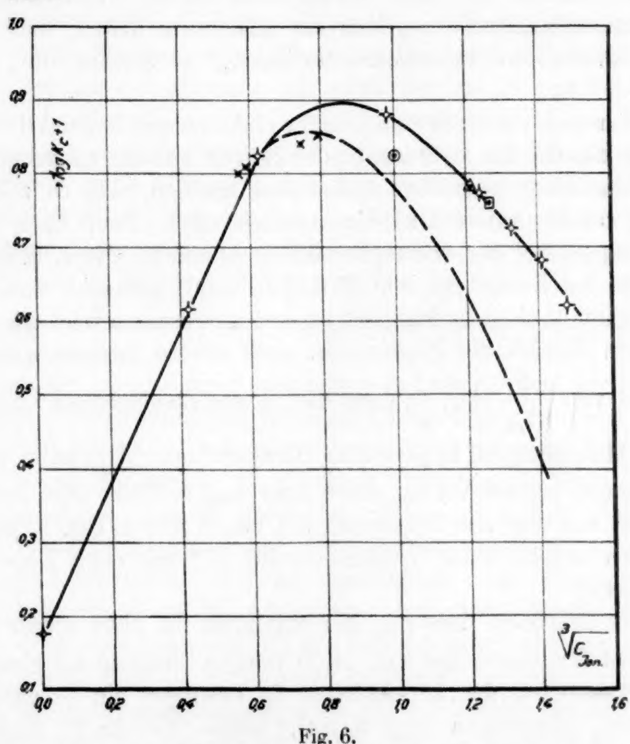



Fig. 6.

$1 + \log K_c$ der Pikrinsäure in konzentrierten Elektrolytlösungen.

-◇- in $HCl$, photoelektrisch.
✕ in $HCl$, spektrophotometrisch.
⊚ in $NaCl$, feinkolorimetrisch[1].
⊡ in $LiNO_3$, spektrophotometrisch.
△ in $LiNO_3$, elektrometrisch.

[1]) In der Figur ist versehentlich $K_c$ eingetragen; $\log K_c + 1 = 0{\cdot}915$.

Man bekommt so eine Kurve, die dem Verlauf des reziproken Wertes von $f_{a_{H^+}} \cdot f_{a_{\text{Pikr.}}}$, entsprechen würde (siehe Fig. 6 die gestrichelte Linie). Die Abweichungen dieser Kurve von der Geraden der Formel (5), kann man in erster Näherung durch ein dort hinzugefügtes, in $a$ lineares Glied darstellen. Die einfachste und in mancher Hinsicht sehr naheliegende Deutung dieses Gliedes besteht in der Annahme einer praktisch konstanten Hydratation der Ionen, die zuerst in dieser Weise von N. Bjerrum[1]) quantitativ behandelt wurde und gleichbedeutend mit einem Aussalzeffekt auf Ionen ist. Es zeigt sich, dass sich aus der Superposition der zwei Glieder eine Kurve ergibt, die für den Aktivitätskoeffizienten eines Ions ein Minimum liefert; dies liegt bei um so niedereren Ionenkonzentrationen, je stärker die Hydratation ist.

Wir haben zunächst mit dem Produkt zweier Ionenaktivitäten zu tun und können die Hydratationswirkungen auf die einzelnen Aktivitäten nicht ohne besondere Annahmen trennen, wie es z. B. durch Messung der $H^+$-Aktivität allein möglich wäre. Doch kann man folgendes sagen: Bei der wahrscheinlichen Annahme (die z. B. auch entsprechend bei Essigsäure von E. Schreiner[2]) gemacht wurde), dass das Pikration ähnlich hydratisiert ist und ausgesalzen wird wie das undissoziierte Molekül der Pikrinsäure, stellt unsere durchgezogene Kurve den Gang von $\frac{1}{f_{a_{H^+}}}$ dar, da dann die „Aussalzkoeffizienten" der beiden anderen Molekülarten in (1a) sich herausheben. $f_{a_{H^+}}$ hätte hiernach ein Maximum bei etwa $\sqrt[3]{c_{\text{Ion}}} \sim 0{\cdot}9$ oder $c_{\text{Salz}} \sim 0{\cdot}35$. Dies entspricht, wie schon aus den von Bjerrum, loc. cit. S. 283 in Fig. 1 gegebenen Kurven hervorgeht, einer Hydratation des $H^+$ mit etwa 7 bis 9 Molekülen Wasser.

Dieses Ergebnis, dass $f_{a_{H^+}}$ ein Maximum in eben dieser Gegend der Elektrolytkonzentration hat, ist in bestem Einklang mit einer Reihe neuerer Messungen der $H^+$-Aktivität in Lösungen ein — einwertiger Elektrolyte. Messungen von Ellis[3]) (siehe Tabelle 2, S. 286 bei Bjerrum, loc. cit.) und von Schreiner[4]) zeigen dies sehr deutlich (siehe dort die unserer Fig. 6 ähnlichen, anschaulichen Figuren S. 333, loc. cit.), ebenso findet man ganz ähnliche Verhältnisse wie bei reiner

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **109**, 275 (1920).
[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **115**, 181 (1921).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 737 (1916).
[4]) Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie **121**, 321 (1922).

*HCl*[1]) anscheinend überhaupt bei allen Säuren[2]); die Rechnungen Schreiners[3]) an konzentrierten Essigsäurelösungen sind ebenfalls eine indirekte Bestätigung der Allgemeinheit dieser Erscheinung.

Dies würde also dafür sprechen, dass das Pikration keine wesentlich stärkere Aussalzung erfährt, als ein undissoziiertes Molekül, dass aber das $H^+$-Ion tatsächlich eine besonders starke — am einfachsten durch Hydratation zu deutende — Aktivitätsverminderung, die proportional $c_{\text{Salz}}$ ist, erleidet. Unsere Ergebnisse stehen also auch hier in bestem Einklang mit den Folgerungen der neueren Dissoziationstheorie und anderen experimentellen Tatsachen.

Die Kenntnis von $K_c$ lässt sich auch — wie für verdünnte Lösungen — zur Deutung von Gleichgewichten mit Pikrinsäure verwenden. Nur ist das Material viel spärlicher als bei verdünnten Lösungen und beschränkt sich auf einige Angaben über die Löslichkeit von Pikrinsäure in konzentrierten Säurelösungen. Die Gleichungen (11) bis (13) geben auch hier eine gute Beschreibung der Tatsachen ab. $c_{H\,\text{Pikr.}}$ wird natürlich, wie aus den S. 416 gegebenen Zahlen folgt, in solchen Konzentrationen immer stärker sinken; und $c_{\text{Pikr.}}$ wird nach (13a) auch nur so lange zunehmen, als das Produkt $K_c \cdot c_{(H\,\text{Pikr.})}$ oder der Quotient $\frac{K_c}{f_{a\,(H\,\text{Pikr.})}}$ zunimmt. Man wird also in Salzlösungen ein Maximum der Löslichkeit erwarten müssen, dem dann ein Absinken folgt. Experimentelles Material hierzu liegt nicht vor.

Für die Löslichkeit in konzentrierten Lösungen starker Säuren ist natürlich sofort ein starkes Absinken zu erwarten, da nach (13) $c_{\text{Pikr.}}$ mit steigendem $c_{H^+}$ sofort abnehmen muss. Dies Verhalten lassen auch die Versuche Stepanows[4]) über die Löslichkeit der Pikrinsäure in konz. *HCl* erkennen. Welche Genauigkeit diese Versuche beanspruchen können, ist bei der mit abnehmender Löslichkeit sicher noch erheblich steigenden Schwierigkeit der Gleichgewichtseinstellung schwer zu sagen, zumal auch die angewandte analytische Methode (Abdampfen) leicht zu Substanzverlust führen kann, da die Pikrinsäure bei höherer Temperatur merklich flüchtig ist. Was der — jenseits der hier in Frage kommenden Säurekonzentrationen beginnende — Anstieg der

---

[1]) Siehe die lehrreichen Zusammenstellungen mehrerer starker Elektrolyte bei A. A. Noyes u. Duncan A. Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 242 (1920).

[2]) Für $HClO_4$ siehe die Messungen von R. Suhrmann, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 58 (1924).

[3]) Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie **115**, 181 (1921).

[4]) Ann. d. Chemie **373**, 219 (1910).

Löslichkeiten in $HCl$[1]) und $HNO_3$[2]) für einen Grund hat, soll hier unerörtert bleiben. Stepanows Wert für 1 norm. $HCl$ passt sehr gut zu unseren Werten, hier ist (siehe S. 416):

$$f_{a(H\,\mathrm{Pikr.})} = 1{\cdot}5$$
$$K_c = 0{\cdot}59$$
$$c_{H^+} = 1,$$

und $a_{(H\,\mathrm{Pikr.})}$ ist rund 0·005 [aus $c_{\mathrm{ges.}}$ in Wasser bei 25° [3]) = 0·053; $(1 - \alpha) = 0{\cdot}095$].

Man berechnet so (in Mol pro Liter):

$$L_{1\cdot\mathrm{norm.}\,HCl} = \frac{0{\cdot}005}{1{\cdot}5} + \frac{0{\cdot}59\cdot 0{\cdot}005}{1\cdot 1{\cdot}5}$$
$$= 0{\cdot}00333 + 0{\cdot}00196$$
$$= 0{\cdot}0053.$$

Stepanow fand (loc. cit.) 0·0054; man sieht also, mit wie einfachen Annahmen man diese Verhältnisse überblicken kann. Einige andere Werte Stepanows liegen unter den so berechneten; an diesen Stellen ist aber auch $K_c$ nicht so sicher bekannt wie bei $c_{\mathrm{Elektrolyt}} = 1$ und ausserdem liegen die Fehler in der durch die Methodik erklärbaren Richtung. —

Wenn man bedenkt, dass für die Verhältnisse in konzentrierten Elektrolytlösungen die Arrheniussche Theorie keine bestimmten Voraussagen zu machen imstande ist, wird man die im Licht der neueren Anschauungen so leicht mögliche Übersicht jedenfalls als einen besonderen Vorzug anzusehen haben.

## D. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Mit Hilfe photoelektrischer Zellen wird ein sehr empfindlicher Vergleich der Farbtiefe von wässerigen Pikrinsäure- und *Na*-Pikratlösungen durchgeführt.

Die Voraussetzungen, unter denen solche Vergleiche als Dissoziationsmessungen der Pikrinsäure gelten können, werden präzisiert; hierbei ergab sich eine quantitative Methode, die Menge einer echten undissoziierten Säureform (deren Eigenschaften der Hantzschschen Theorie entsprechen) abzuschätzen.

---

[1]) Ann. d. Chemie **373**, 219 (1910).

[2]) J. Knox und M. B. Richards, Journ. Chem. Soc. **115**, 508 (1919); S. a. J. Kendall und J. C. Andrews, Journ. Ann. Chem. Soc. **43**, 1554 (1921).

[3]) Aus der Kenntnis von $L$, $K_c$ und $a_{(H\,\mathrm{Pikr.})}$ in ges. Lösungen könnte man nach Gl. (11), (12) und (13) den Koeffizienten $f_{a(H\,\mathrm{Pikr.})}$ unabhängig bestimmen.

2. Die besonderen Vorsichtsmassregeln werden beschrieben, wie eine photoelektrische Anordnung zu kolorimetrischen Vergleichsmessungen bisher nicht erreichter Empfindlichkeit verwendet werden kann. Differenzen einiger Hundertstel eines Prozentes der Extinktion, bzw. Konzentration, sind noch sicher bemerkbar.

3. Durch Messungen wird Identität der Farbtiefe genügend verdünnter Salz- und Säurelösungen bewiesen.

4. Es wird gezeigt, dass eine echte undissoziierte Säureform mit den von Hantzsch angegebenen Eigenschaften in Pikrinsäure-, $\beta$-Dinitrophenol- und Phenolphthaleinlösungen in Wasser nur in minimalen Mengen vorhanden sein kann.

5. Die kolorimetrischen Dissoziationsgrade der Pikrinsäure werden von $c = 0{\cdot}0025$ bis $c = 0{\cdot}04$ gemessen und wesentlich grösser gefunden als nach den bisher angenommenen Werten zu erwarten war.

6. Das M. W.-Gesetz gilt für diese Dissoziationsgrade nicht; die Theorie dieser Erscheinung nach der Bjerrumschen Ansicht über die elektrostatisch bedingte Aktivität der Ionen wird entwickelt. Kurven für $\alpha$ als Funktion von $c$ werden gegeben.

7. Ohne wesentliche Zusatzannahmen folgt hieraus eine befriedigende Darstellung der — mit allen früheren Zahlen unvereinbaren — beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen der Pikrinsäure in Wasser.

8. Durch elektrometrische $H^+$-Aktivitätsmessungen wird gezeigt, dass die auffällig grosse „Aktivitätskonstante“ der Pikrinsäure wesentlich dem Pikration zuzuschreiben ist. Auf den Zusammenhang dieser Tatsache mit dem besonderen Verhalten dieses Ions in der Kolloidchemie wird hingewiesen.

9. Die Gleichgewichte der Pikrinsäure werden kritisch untersucht. Es wird wahrscheinlich gemacht, dass man die organischen Molekülverbindungen der Pikrinsäure als in Wasser elektrolytisch dissoziiert ansehen muss.

10. Die Versuche über die Löslichkeit der Pikrinsäure in Salzlösungen werden im Sinne der elektrostatischen Aktivitätstheorie gedeutet.

11. Das Material über die Verteilung der Pikrinsäure zwischen zwei flüssigen Phasen zeigt relativ einfache Verhältnisse; nach unseren Zahlen ist Pikrinsäure in Chloroform und Bromoform monomolekular gelöst. Aus der elektrolytischen Dissoziation der organokomplexen Pikrinsäuren in Wasser wird geschlossen, dass in der Verteilung gegen Stoffe wie Benzol, Toluol Anomalien auftreten können.

12. Die Leitfähigkeiten der Pikrinsäure lassen sich zwanglos im Sinne der Bjerrumschen Ansichten deuten.

13. Durch feinkolorimetrische Messung wird gezeigt, dass die Pikrinsäure in 0·5 norm. $NaCl$ wesentlich stärker dissoziiert ist als in Wasser.

14. Kolorimetrische und elektrometrische Gleichgewichtsmessungen in Puffergemischen hoher Elektrolytkonzentration ergeben Werte für die Dissoziationsfunktion der Pikrinsäure in solchen Lösungen.

15. Diese Werte stimmen durchaus überein mit dem, was die Theorie der Hydratation des $H^+$-Ions nach Bjerrum verlangt. Die Löslichkeit der Pikrinsäure in konzentrierten $HCl$-Lösungen lässt sich mit unseren Werten $K_c$ in Einklang bringen.

---

Die Kosten dieser und der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden zum Teil aus Mitteln gedeckt, die uns von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft (Japan-Stiftung) und der van't Hoff-Stiftung zur Verfügung gestellt wurden. Wir möchten nicht verfehlen, hierfür auch an dieser Stelle unseren Dank auszusprechen.

Frankfurt a. M. und Kopenhagen, Juni 1924.

---

Nachschrift bei der 2. Korrektur: Während des Druckes dieser Arbeit erschien eine Studie von E. Schreiner, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **138**, 311 (1924), in der aus kinetischen und elektromotorischen Messungen Werte für $\alpha$ abgeleitet werden, die innerhalb ihrer grösseren Messungsfehler (mindestens 1%) von unseren feinkolorimetrischen — besonders $\alpha''$ — nicht verschieden sind. Zur Berechnung von $K_0$ nimmt Schreiner eine bestimmte (viel kleinere als die von uns benutzte) Aktivitätskonstante des Pikrations an und erhält $K_0 \cong 0{\cdot}31$. Seine Formel für $K_c$ lässt eine einfache Deutung der Leitfähigkeitswerte zu, ergibt normale Verteilung gegen Benzol und eine befriedigende quantitative Darstellung der Löslichkeit von Pikrinsäure in Salzlösungen. Dagegen liefert sie kein unmittelbares Verständnis der kryoskopischen Werte und die Differenzen zwischen den aus ihr berechneten Dissoziationsgraden und unseren feinkolorimetrisch ermittelten überschreiten unsere Messungsfehler und wohl auch sicher ihre durch prinzipielle Gründe bedingte Unsicherheit. So scheint die endgültige Wahl der Konstanten in Formel (5) der weiteren eingehenden theoretischen und experimentellen Durcharbeitung eines möglichst vielseitigen Materials vorbehalten bleiben zu müssen.

---

# Die Leitfähigkeit schwacher Säuren in Methylalkohol und die Alkoholyse ihrer Anilinsalze.

Von

**Heinrich Goldschmidt und Fredrik Aas.**

(Mitgeteilt von H. Goldschmidt.)

(Eingegangen am 8. 7. 24.)

Die vorliegende Untersuchung wurde 1921—1922 als Fortsetzung der entsprechenden Arbeiten über Lösungen in Äthylalkohol ausgeführt. Leitfähigkeitsmessungen von schwachen Säuren in Methylalkohol wurden schon früher in meinem Laboratorium vorgenommen, ich verweise auf die Arbeit von mir und Thuesen[1]) sowie auf die 1916—1917 ausgeführte Doktordissertation von Dr. E. Finne†[2]). Ich habe Herrn Aas veranlasst, neue Messungen vorzunehmen und die Alkoholyse der Anilinsalze der schwachen Säuren in Methylalkohol zu untersuchen. Dass diese Arbeiten jetzt erst veröffentlicht werden, hat seinen Grund darin, dass über die Leitfähigkeiten von Chlorwasserstoff in absolutem und wasserhaltigem Alkohol widersprechende Angaben vorlagen, ebenso war die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten von Wasserstoff- und Natriumion nicht sicher bestimmt, und diese Daten sind nötig, um $\lambda_\infty$ für die schwachen Säuren zu berechnen. Die Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in Methylalkohol ist nun durch die Arbeit von P. Dahll und mir[3]) festgestellt, ebenso ist es uns gelungen, die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten genannter Ionen zu bestimmen, so dass die Berechnung von $\lambda_\infty$ einigermassen sichergestellt war.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1912).
[2]) Die Leitfähigkeit von Säuren und Basen in Methylalkohol. Dresden 1919.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 121 (1924).

Der Methylalkohol war von Stora Kopparbergs Bergslagsbolag, Stockholm, bezogen. Er erwies sich als acetonfrei, der Wassergehalt der verschiedenen Sendungen, durch Messungen der Geschwindigkeit, mit der Phenylessigsäure verestert wurde, bestimmt erwies sich als zwischen 0.02 und 0·06 norm. liegend. Die Reinigung des Alkohols erfolgte durch Behandlung mit metallischem Calcium und nachherige Destillation über Sulfanilsäure. Ob dadurch eventuell vorhandenes Ammoniak völlig entfernt war, wurde durch Leitfähigkeitsmessungen einer $HCl$-Lösung festgestellt. Die Messungen wurden in einem verschliessbaren Elektrodengefäss mit vertikalen, schwach platinierten Platinelektroden vorgenommen. Zur Anwendung kam ein Leitfähigkeitsapparat von Hartmann & Braun. Alle Versuche wurden bei 25° C. vorgenommen.

## A. Die Leitfähigkeiten der Natriumsalze.

Zunächst gebe ich die Leitfähigkeitskurven der Natriumsalze der betreffenden Säuren in absolutem und wasserhaltigem Methylalkohol. Die ersteren sind notwendig zur Berechnung von $\lambda_\infty$ der schwachen Säuren und der Alkoholyse in absolutem Methylalkohol, die Leitfähigkeitskurven in wasserhaltigem Alkohol dienen zur Bestimmung des Wassereinflusses auf die Alkoholyse. Ich gebe im folgenden nicht nur die Bestimmungen für die Salze, deren Säuren in dieser Abhandlung behandelt sind, sondern auch die zweier Pikrate.

Aus gewissen Gründen, die später dargelegt werden, schien es von Interesse, die Leitfähigkeit von Anilinsalzen im Verhältnis zu der der Natriumsalze zu kennen, und darum wurde die Leitfähigkeit von pikrinsaurem Anilin in absolutem und wasserhaltigem Alkohol untersucht. Um die Alkoholyse zurückzudrängen wurden alle Versuche mit Anilinüberschuss ($b$) (0·1 und 0·2 norm.) ausgeführt.

Der Vergleich der in den Tabellen 7 und 8 enthaltenen Zahlen für pikrinsaures Natrium und pikrinsaures Anilin zeigt, dass bei grösseren Konzentrationen das Natriumsalz besser leitet, als das Anilinsalz. Je grösser die Verdünnung, desto mehr nähern sich die $\lambda_v$-Zahlen. $\lambda_\infty$ ist, wenn man für das Anilinsalz die Reihen mit $b = 0·1$ zum Vergleich heranzieht, für beide Salze ungefähr gleich, eine Ausnahme machen nur die Reihen mit $n = 3·0$. Betreffs Tabelle 8 sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass die Reihen mit dem kleineren Anilinüberschuss ($b = 0·1$) grössere $\lambda_v$ und $\lambda_\infty$ zeigen, als die mit $b = 0·2$. Dies kann nicht auf die stärkere Rückdrängung der Alkoholyse zurückgeführt werden, denn eine solche müsste im Gegenteil eine grössere Leitfähigkeit hervorbringen, da das

Tabelle 1. Natriumsalicylat.

| $n$ | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | 2560 | 5120 | $\lambda_\infty$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | 160—640 | 320—1280 | 640—2560 | 1280—5120 | Mittel |
| 0 | 51·8 | 59·6 | 66·7 | 73·0 | 78·0 | 81·8 | 85·5 | 87·7 | 90·8 | (96·8) | 98·3 | 97·7 | 99·8 | 98·4 |
| 0 | 51·4 | 59·3 | 66·6 | 72·7 | 77·8 | 82·1 | 85·4 | 88·2 | 90·3 | 98·1 | 98·3 | 98·6 | 98·6 | |
| 0·5 | 50·3 | 57·6 | 64·2 | 70·1 | 75·0 | 79·4 | 82·6 | 85·4 | 88·1 | 95·2 | 95·5 | 95·6 | (97·5) | 95·6 |
| 0·5 | 50·4 | 57·6 | 64·4 | 70·2 | 75·1 | 79·5 | 82·6 | 85·6 | 87·7 | 95·3 | 95·4 | 96·0 | 96·4 | |
| 1·0 | 50·1 | 57·3 | 64·0 | 69·7 | 74·2 | 78·4 | 81·7 | 84·6 | 86·6 | 93·2 | 94·5 | 95·2 | 94·9 | 94·7 |
| 1·0 | 50·0 | 57·4 | 63·9 | 69·7 | 74·7 | 79·0 | 82·1 | 85·1 | — | 94·7 | 94·7 | 95·5 | — | |
| 2·0 | 48·9 | 55·5 | 61·6 | 66·7 | 70·9 | 74·2 | 76·7 | 78·9 | 80·5 | 87·0 | 86·6 | 86·9 | 87·0 | 86·9 |
| 2·0 | 48·8 | 55·6 | 61·6 | 66·7 | 71·0 | 74·3 | 76·8 | 79·0 | 80·6 | 87·2 | 86·7 | 87·0 | 87·1 | |
| 3·0 | 48·6 | 54·9 | 60·4 | 65·1 | 68·9 | 71·7 | 74·0 | 76·1 | 78·1 | 82·9 | 82·7 | 83·7 | 85·1 | 83·7? |
| 3·0 | 48·9 | 55·2 | 60·9 | 65·7 | 69·5 | 72·5 | 75·0 | 76·8 | 77·8 | 84·1 | 84·4 | 84·1 | 82·6 | |

Tabelle 2. Natrium-3-5-dinitrobenzoat.

| $n$ | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | 2560 | 5120 | $\lambda_\infty$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | 160—640 | 320—1280 | 640—2560 | 1280—5120 | Mittel |
| 0 | 50·1 | 57·5 | 64·0 | 69·6 | 74·2 | 77·9 | 80·8 | 83·2 | 84·1 | 92·0 | 92·0 | 92·2 | (89·7) | 92·0 |
| 0 | 50·2 | 57·5 | 64·1 | 69·6 | 74·2 | 77·9 | 80·7 | 83·2 | 84·3 | 92·0 | 91·7 | 92·2 | (90·6) | |
| 0·5 | 50·3 | 57·4 | 63·6 | 69·0 | 73·5 | 77·1 | 80·0 | 82·1 | 84·1 | 90·9 | 91·1 | 90·6 | 91·1 | 91·0 |
| 0·5 | 49·8 | 57·0 | 63·4 | 68·8 | 73·4 | 77·0 | 80·0 | 82·2 | — | 91·0 | 91·2 | 91·1 | — | |
| 1·0 | 49·1 | 56·0 | 62·1 | 67·2 | 71·3 | 74·9 | 77·7 | 80·1 | 82·1 | 88·0 | 88·6 | 89·0 | 89·6 | 88·5 |
| 1·0 | 48·8 | 55·5 | 61·5 | 66·8 | 71·1 | 74·4 | 77·3 | 79·6 | 81·8 | 87·3 | 87·9 | 88·5 | 89·5 | |
| 2·0 | 48·5 | 54·6 | 60·0 | 64·6 | 68·2 | 71·1 | 73·3 | 75·3 | 76·5 | 82·2 | 82·0 | 82·5 | 82·0 | 82·2 |
| 2·0 | 48·3 | 54·5 | 60·0 | 64·8 | 68·5 | 71·5 | 73·6 | 75·3 | 76·6 | 82·9 | 82·3 | 81·8 | 81·7 | |
| 3·0 | 45·7 | 51·5 | 56·5 | 60·7 | 64·1 | 66·7 | 68·8 | 70·5 | 72·0 | 76·9 | 76·8 | 77·0 | 77·5 | 77·3 |
| 3·0 | 46·2 | 52·0 | 57·0 | 61·2 | 64·5 | 67·2 | 69·4 | 71·1 | 72·9 | 77·4 | 77·7 | 77·7 | (78·9) | |

Tabelle 3. Natrium-2-4-dinitrobenzoat (F. u. A.).

| $n$ | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | 2560 | 5120 | $\lambda_\infty$ 160–640 | $\lambda_\infty$ 320–1280 | $\lambda_\infty$ 640–2560 | $\lambda_\infty$ 1280–5120 | $\lambda_\infty$ Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·05 | 41·8 | 49·4 | 56·5 | 62·7 | 68·2 | 72·9 | 76·4 | 79·8 | 82·0 | — | (90·4) | 91·6 | 91·6 | — | 91·6 |
| 0·008 | — | 49·7 | 56·6 | 62·7 | 68·2 | 72·9 | 76·4 | 79·8 | 82·0 | — | (90·4) | 91·6 | 91·5 | — | |
| 0·5 | — | 48·5 | 55·2 | 61·3 | 66·6 | 71·0 | 74·9 | 77·9 | 80·3 | 82·4 | 89·0 | 89·7 | 89·5 | 90·1 | 89·5 |
| 0·5 | — | 48·5 | 55·2 | 61·4 | 66·6 | 70·9 | 74·9 | 77·9 | 80·4 | 82·2 | 89·0 | 89·8 | 89·8 | 89·5 | |
| 1·0 | — | 47·9 | 53·9 | 60·3 | 64·3 | 69·4 | 72·5 | 75·0 | 77·8 | 79·4 | 86·5 | (84·5) | 86·8 | 86·9 | 86·5 |
| 1·0 | — | 48·7 | 55·2 | 60·8 | 65·8 | 69·9 | 73·3 | 75·9 | 78·2 | — | 86·1 | 86·1 | 86·5 | — | |
| 2·0 | — | 47·5 | 53·4 | 58·8 | 63·2 | 67·2 | 69·9 | 72·1 | 73·8 | 75·4 | 81·3 | 80·4 | 80·4 | 81·0 | 80·8 |
| 2·0 | — | 47·5 | 53·5 | 58·8 | 63·2 | 67·3 | 70·0 | 72·2 | 73·9 | 75·4 | 81·6 | 80·5 | 80·5 | 80·9 | |
| 3·0 | — | 47·0 | 52·7 | 57·4 | 62·0 | 65·1 | 67·9 | 70·0 | 71·6 | 72·9 | 77·9 | 78·3 | 77·9 | 77·8 | 78·2 |
| 3·0 | — | 46·8 | 52·5 | 57·4 | 61·8 | 65·0 | 67·9 | 70·5 | 71·9 | 72·9 | 78·3 | 79·9 | 78·7 | 77·0 | |

Tabelle 4. Natriumdichloraceat.

| $n$ | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | 2560 | 5120 | $\lambda_\infty$ 160–640 | $\lambda_\infty$ 320–1280 | $\lambda_\infty$ 640–2560 | $\lambda_\infty$ 1280–5120 | $\lambda_\infty$ Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 53·8 | 61·5 | 68·5 | 74·6 | 79·7 | 83·9 | 87·5 | 90·5 | 92·9 | 99·7 | 100·8 | 101·7 | 102·1 | 100·7 |
| 0 | 53·8 | 61·6 | 68·6 | 74·7 | 79·9 | 84·0 | 87·4 | 90·2 | 92·4 | 99·8 | 100·2 | 100·8 | 100·9 | |
| 1·0 | 51·2 | 58·2 | 64·7 | 70·2 | 75·0 | 78·4 | 81·9 | 83·7 | 85·7 | 92·4 | 93·6 | 92·7 | 92·2 | 92·1 |
| 1·0 | 52·0 | 58·7 | 65·3 | 70·4 | 74·8 | 78·6 | 81·4 | 83·3 | 85·1 | 92·6 | 92·6 | 91·3 | 91·4 | |
| 2·0 | 50·6 | 57·1 | 63·0 | 67·9 | 72·0 | 75·0 | 77·6 | 79·7 | 81·6 | 87·1 | 87·1 | 87·7 | 88·4 | 87·6 |
| 2·0 | 50·9 | 57·3 | 63·0 | 68·1 | 72·0 | 75·2 | 77·7 | 79·7 | 81·6 | 87·3 | 87·4 | 87·4 | 88·2 | |
| 3·0 | 49·5 | 55·3 | 60·7 | 65·1 | 68·8 | 71·6 | 74·0 | 76·0 | 77·6 | 82·7 | 82·9 | 83·5 | 83·8 | 83·1 |
| 3·0 | 49·2 | 55·3 | 60·7 | 65·4 | 69·2 | 72·0 | 73·8 | 76·0 | 77·6 | 83·2 | 81·6 | 82·8 | 84·1 | |

Tabelle 5. Natriumpikrat.

Tabelle 5. Natriumpikrat.

| $n$ | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | 2560 | 5120 | $\lambda_\infty$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | 160—640 | 320—1280 | 640—2560 | 1280—5120 | Mittel |
| 0·008 | 54·0 | 62·4 | 69·3 | 75·1 | 80·2 | 84·3 | 87·9 | 90·7 | 93·0 | 100·0 | 101.0 | 101·6 | 101·7 | 101·1 |
| 0·5 | 54·5 | 62·1 | 68·9 | 74·9 | 79·9 | 83·9 | 87·1 | 89·8 | 92·2 | 99·2 | 99·4 | 99·9 | (100·9) | 99·4 |
| 0·5 | 54·4 | 62·1 | 68·4 | 74.6 | 80·0 | 83·7 | 87·0 | 89·7 | 91·6 | 99·2 | 98·9 | 99·9 | 99·4 | |
| 1·0 | 52·7 | 60·1 | 65·9 | 72·5 | 77·1 | 80·6 | 83·3 | 85·5 | 87·1 | 94·4 | 93·9 | 93·8 | 93·6 | 94·0 |
| 1·0 | 52·8 | 60·2 | 66·6 | 72·3 | 77·1 | 80·5 | 83·4 | 85·6 | 87·3 | 94·5 | 94·1 | 94·3 | 93·9 | |
| 2·0 | 51·3 | 57·9 | 63·8 | 69·3 | 73·6 | 76·8 | 79·6 | 81·6 | 84·2 | 89·6 | 89·8 | 89·8 | (92) | 89·3 |
| 2·0 | 51·3 | 58·1 | 64·1 | 69·1 | 73·2 | 76·7 | 79·0 | 81·1 | 82·7 | 89·6 | 88·9 | 88·6 | 89·0 | |
| 3·0 | 50·2 | 56·5 | 61·8 | 66·3 | 70·2 | 73·1 | 75·6 | 77·5 | 79·2 | 84·7 | 84·8 | 85·0 | 85·3 | 84·6 |
| 3·0 | 50·2 | 56·5 | 61·8 | 66·4 | 70·1 | 72·9 | 75·3 | 77·2 | 78·7 | 84·0 | 84·2 | 84·5 | 84·5 | |

Tabelle 6. Anilinpikrat.

| $n$ | $b$ | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | 2560 | $\lambda_\infty$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | 160—640 | 320—1280 | 640—2560 | Mittel |
| 0·008 | 0·1 | 47·9 | 56·8 | 64·9 | 72·3 | 78·4 | 83·6 | 86·9 | 89·8 | 102·8 | 101·4 | 100·4 | 101·5 |
| 0·008 | 0·2 | 47·1 | 55·3 | 63·4 | 70·6 | 76·8 | 82·0 | 86·4 | 89·9 | 101·4 | 102·8 | 103·4 | 102·5 |
| 0·5 | 0·1 | 48·5 | 57·1 | 65·3 | 72·2 | 78·2 | 82·7 | 86·4 | 89·2 | 100·6 | 100·4 | 100·3 | 100·4 |
| 0·5 | 0·2 | 47·6 | 55·8 | 63·5 | 70·5 | 76·3 | 80·8 | 84·5 | 87·4 | 98·3 | 98·5 | 98·6 | 98·5 |
| 1·0 | 0·1 | 47·0 | 54·8 | 62·3 | 68·9 | 74·3 | 78·7 | 81·9 | 84·5 | 95·4 | 94·8 | 94·4 | 94·9 |
| 1·0 | 0·2 | 46·2 | 54·0 | 61·3 | 67·8 | 73·0 | 76·9 | 80·3 | 82·4 | 92·4 | 92·7 | 91·8 | 92·3 |
| 2·0 | 0·1 | 45·3 | 52·7 | 59·5 | 64·6 | 69·4 | 73·8 | 76·8 | 79·3 | 89·5 | 89·4 | 88·7 | 89·2 |
| 2·0 | 0·2 | 45·0 | 52·2 | 59·0 | 64·6 | 69·4 | 73·1 | 76·1 | 79·0 | 87·6 | 87·5 | (89·1) | 87·6 |
| 3·0 | 0·1 | 44·3 | 51·2 | 57·4 | 62·6 | 66·9 | 69·9 | 72·3 | 74·0 | 82·3 | 81·5 | 81·0 | 81·6 |
| 3·0 | 0·2 | 43·4 | 50·2 | 56·4 | 61·6 | 65·8 | 69·0 | 71·4 | 73·8 | 81·6 | 80·9 | 82·0 | 81·5 |

Anilinsalz besser leitet, als die beiden Spaltungsprodukte derselben. Hier dürfte wohl die Änderung des Mediums durch den grösseren Anilingehalt eine Rolle spielen.

Der Einfluss, den Wasserzusätze auf das $\lambda_\infty$ der Natriumsalze in Methylalkohol ausübt, ist viel stärker, als in Äthylalkohollösungen, wie ein Vergleich der hier mitgeteilten Versuche mit den früher veröffentlichten zeigt. Kleine Wasserzusätze von einigen Hundertsteln Normalität zwar sind ohne merkliche Wirkung, grössere hingegen wirken stark vermindernd und zwar nicht immer gleich bei verschiedenen Salzen. Dies geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor, in der auch die Werte für Chlornatrium, das in dieser Abhandlung noch nicht behandelt ist, figurieren. Die Chlornatriumwerte sind von Dr. P. Dahll bestimmt, und die betreffenden Versuchsreihen werden später mit anderen Bestimmungen zusammen veröffentlicht werden.

Tabelle 7.

Einfluss des Wassers ($n$) auf $\lambda_\infty$ der Natriumsalze.

| Salz | $n=0$ | $n=0.5$ | $n=1$ | $n=2$ | $n=3$ | 0—0.5 | 0—1 | 0—2 | 0—3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NaCl$ . . . . . . | 104·2 | 101·3 | 99·5 | 95·8 | 90·9 | 2·9 | 4·7 | 8·4 | 13·3 |
| $NaCO_2 . C_6H_4OH$ 1,2 . | 98·4 | 95·6 | 94·7 | 86·9 | 83·7 | 2·8 | 3·7 | 11·5 | 14·7 |
| $NaCO_2C_6H_3(NO_2)_2$ 1,3,5 | 92·0 | 91·0 | 88·5 | 82·2 | 77·3 | 1·0 | 3·5 | 9·8 | 14·7 |
| $NaCO_2C_6H_3(NO_2)_2$ 1,2,4 | 91·6 | 89·5 | 86·5 | 80·8 | 78·2 | 2·1 | 5·1 | 10·8 | 13·4 |
| $NaCO_2CHCl_2$ . . . | 100·7 | — | 92·1 | 87·6 | 83·1 | — | 8·6 | 13·1 | 17·6 |
| $NaOC_2H_6(NO_2)_3$ . . . | 101·1 | 99·4 | 94·0 | 89·3 | 84·6 | 1·7 | 7·1 | 11·8 | 16·5 |

Die ersten vier Salze verhalten sich ungefähr gleich, soweit man bei der Unsicherheit der extrapolierten $\lambda_\infty$-Werte schliessen kann. Die beiden letzten hingegen, das Dichloracetat und das Pikrat zeigen deutlich eine stärkere Beeinflussung des $\lambda_\infty$.

Aus den $\lambda_\infty$-Werten in absolutem Methylalkohol lassen sich Schlüsse auf die Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen ziehen. Das $Cl$-Ion hat von den hier behandelten Anionen die grösste Wanderungsgeschwindigkeit, daran schliessen sich Pikrat- und Dichloracetation, die Ionen der aromatischen Säuren haben kleinere Wanderungsgeschwindigkeiten, die der beiden isomeren Dinitrosäuren haben die kleinsten, auch zeigt es sich, dass die verschiedene Stellung der beiden Nitrogruppen auf die Wanderungsgeschwindigkeiten keinen deutlichen Einfluss hat. Was den Quotienten $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ anbelangt, so ist der Gang derselben mit steigender Verdünnung ungefähr derselbe bei allen in dieser Arbeit behandelten

Salzen. Für die Konzentration 0·05 ist er etwas über 0·5 und steigt bis etwa 0·92 bei der Verdünnung 5120. Wasserzusatz erhöht durchwegs den Quotienten, so wird er für die Konzentration 0·05 beim Wasserzusatz $n = 3$ ungefähr 0·6.

## B. Die Affinitätskonstanten von schwachen Säuren.

Für die Berechnung der Affinitätskonstanten derartiger Säuren ist, wie eingangs erwähnt, die Kenntnis der Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten des Wasserstoff- und des Natriumions notwendig. Diese ist nun durch eine Untersuchung, die demnächst veröffentlicht wird, gleich 100 gefunden worden. Diese Zahl ergibt sich aus den Leitfähigkeitsmessungen der Chloride, Bromide und Jodide. $\lambda_\infty$ für die Säuren ist demnach $\lambda_\infty$ des Natriumsalzes $+ 100$. Um $\lambda_\infty$ für die Säuren in Methylalkohol vom Wassergehalt $n$ zu finden, ist die Differenz zwischen $\lambda_\infty$ für Chlorwasserstoff und die betreffende Säure von den in der oben zitierten Abhandlung für $\lambda_\infty$ von Chlorwasserstoff in Alkohol vom Wassergehalt $n$ abzuziehen. Für kleinere Wassergehalte (bis $n = 0·5$) lässt sich auch die in der erwähnten Arbeit gegebene Formel:

$$\lambda_{\infty_n} = \lambda_{\infty_0} - \frac{98·9\,n}{0·235 + n}$$

anwenden.

Die zur Untersuchung angewandten Säuren waren Kahlbaumsche Präparate, die durch Umkristallisieren bzw. durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt waren.

In den folgenden Tabellen bedeutet $c$ die Anfangskonzentration der betreffenden Säure, die nicht immer genau 0·1 oder 0·2 war. $v$ bedeutet die Verdünnung, die eventuell durch das jeweilige $c$ zu korrigieren ist. $\varkappa_0$ ber. ist die aus den $\varkappa$-Werten für den Wassergehalt $n$ berechnete Konstante für wasserfreien Methylalkohol. Die Art der Berechnung wird in dem folgenden Abschnitt gegeben.

### 1. Salicylsäure.

Tabelle 8.

$c = 0·2001$. $\boldsymbol{n = 0}$. $c = 0·2$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^8$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^8$ |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 0·05175 | 1·30 | 0·05095 | 1·32 |
| 10 | 0·07283 | 1·35 | 0·0727 | 1·34 |
| 20 | 0·1022 | 1·34 | 0·1013 | 1·31 |
| 40 | 0·1444 | 1·32 | 0·1430 | 1·30 |
| 80 | 0·2034 | 1·31 | 0·2000 | 1·27 |

$\lambda_\infty = 198·4$. $\boldsymbol{\varkappa_0 = 1·32 \cdot 10^{-8}}$.

Tabelle 9.

$c = 0{\cdot}2$. $\boldsymbol{n = 0{\cdot}5}$. $c = 0{\cdot}2$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^8$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^8$ |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 0·07425 | 6·46 | 0·07385 | 6·39 |
| 10 | 0·1053 | 6·50 | 0·1050 | 6·40 |
| 20 | 0·1452 | 6·18 | 0·1462 | 6·26 |
| 40 | 0·2003 | 5·88 | 0·2011 | 5·93 |
| 80 | 0·2805 | 5·77 | 0·2772 | 5·63 |

$\lambda_\infty = 130{\cdot}7$. $\boldsymbol{\varkappa_{0\cdot5} = 6{\cdot}12 \cdot 10^{-8}}$.

$\varkappa_0$ ber. $= 1{\cdot}32 \cdot 10^{-8}$.

Tabelle 10.

$c = 0{\cdot}2$. $\boldsymbol{n = 1{\cdot}0}$. $c = 0{\cdot}2$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^7$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^7$ |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 0·09876 | 1·46 | 0·0989 | 1·46 |
| 10 | 0·1385 | 1·44 | 0·1387 | 1·44 |
| 20 | 0·1932 | 1·40 | 0·1930 | 1·40 |
| 40 | 0·2728 | 1·40 | 0·2720 | 1·39 |
| 80 | 0·3800 | 1·36 | 0·3810 | 1·36 |

$\lambda_\infty = 115{\cdot}6$. $\boldsymbol{\varkappa_{1\cdot0} = 1{\cdot}42 \cdot 10^{-7}}$.

$\varkappa_0$ ber. $= 1{\cdot}30 \cdot 10^{-8}$.

Tabelle 11.

$c = 0{\cdot}101$. $\boldsymbol{n = 2{\cdot}0}$. $c = 0{\cdot}1$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^7$ | $\varkappa_v$ | $\varkappa \cdot 10^7$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·2221 | 4·31 | 0·2208 | 4·22 |
| 20 | 0·3123 | 4·27 | 0·3106 | 4·18 |
| 40 | 0·4339 | 4·12 | 0·4322 | 4·05 |
| 80 | 0·6058 | 4·02 | 0·6032 | 3·94 |
| 160 | 0·8408 | 3·89 | 0·8361 | 3·80 |

$\lambda_\infty = 107{\cdot}6$. $\boldsymbol{\varkappa_{2\cdot0} = 4{\cdot}08 \cdot 10^{-7}}$.

$\varkappa_0$ ber. $= 1{\cdot}26 \cdot 10^{-8}$.

Tabelle 12.

$c = 0{\cdot}1991$. $\boldsymbol{n = 3{\cdot}0}$. $c = 0{\cdot}2$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^7$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^7$ |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 0·2209 | 9·25 | 0·2220 | 9·38 |
| 10 | 0·3146 | 9·39 | 0·3132 | 9·36 |
| 20 | 0·4426 | 9·31 | 0·4403 | 9·25 |
| 40 | 0·6169 | 9·05 | 0·6172 | 9·10 |
| 80 | 0·8652 | 8·93 | 0·8655 | 8·97 |

$\lambda_\infty = 102{\cdot}6$. $\boldsymbol{\varkappa_{3\cdot0} = 9{\cdot}2 \cdot 10^{-7}}$.

$\varkappa_0$ ber. $= 1{\cdot}32 \cdot 10^{-8}$.

**2. 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure.**

Tabelle 13.

$c = 0{\cdot}1$. $\boldsymbol{n = 0}$. $c = 0{\cdot}2$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^8$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^8$ |
|---|---|---|---|---|
| 5 | — | — | 0·0834 | 3·77 |
| 10 | 0·1217 | 4·02 | 0·1168 | 3·70 |
| 20 | 0·1688 | 3·86 | 0·1611 | 3·52 |
| 40 | 0·2294 | 3·57 | 0·2252 | 3·44 |
| 80 | 0·3097 | 3·26 | — | — |

$\lambda_\infty = 192$. $\boldsymbol{\varkappa_0 = 3{\cdot}65 \cdot 10^{-8}}$.

Tabelle 14.

$c = 0{\cdot}1$. $\boldsymbol{n = 0{\cdot}52}$. $c = 0{\cdot}1$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^7$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^7$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·1698 | 1·87 | 0·1687 | 1·85 |
| 20 | 0·2390 | 1·85 | 0·2383 | 1·85 |
| 40 | 0·3372 | 1·85 | 0·3363 | 1·83 |
| 80 | 0·4753 | 1·84 | 0·4748 | 1·84 |

$\lambda_\infty = 124{\cdot}3$. $\boldsymbol{\varkappa_{0{\cdot}52} = 1{\cdot}85 \cdot 10^{-7}}$.
$\varkappa_0$ ber. $= 3{\cdot}86 \cdot 10^{-8}$.

Tabelle 15.

$c = 0{\cdot}1011$. $\boldsymbol{n = 1{\cdot}0}$. $c = 0{\cdot}1003$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^7$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^7$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·2272 | 4·39 | 0·2258 | 4·30 |
| 20 | 0·3186 | 4·30 | 0·3191 | 4·30 |
| 40 | 0·4467 | 4·21 | 0·4451 | 4·18 |
| 80 | 0·6225 | 4·13 | 0·6239 | 4·19 |

$\lambda_\infty = 109{\cdot}2$. $\boldsymbol{\varkappa_{1{\cdot}0} = 4{\cdot}25 \cdot 10^{-7}}$.
$\varkappa_0$ ber. $= 3{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$.

Tabelle 16.

$c = 0{\cdot}1$. $\boldsymbol{n = 2{\cdot}0}$. $c = 0{\cdot}1$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^6$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·3545 | 1·23 | 0·3531 | 1·22 |
| 20 | 0·5008 | 1·23 | 0·4982 | 1·22 |
| 40 | 0·7016 | 1·21 | 0·7010 | 1·21 |
| 80 | 0·980 | 1·19 | 0·9770 | 1·18 |

$\lambda_\infty = 101{\cdot}2$. $\boldsymbol{\varkappa_{2{\cdot}0} = 1{\cdot}22 \cdot 10^{-6}}$.
$\varkappa_0$ ber. $= 3{\cdot}69 \cdot 10^{-8}$.

Tabelle 17.

$c = 0.1$. $\boldsymbol{n = 3.0}$. $c = 0.1$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^6$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·5132 | 2·86 | 0·4911 | 2·63 |
| 20 | 0·7168 | 2·80 | 0·6947 | 2·58 |
| 40 | 0·9944 | 2·72 | 0·9721 | 2·58 |
| 80 | 1·375 | 2·59 | 1·355 | 2·50 |

$\lambda_\infty = 96.2$. $\boldsymbol{\varkappa_{3\cdot0} = 2.66 \cdot 10^{-6}}$.
$\varkappa_0$ ber. $= 3.82 \cdot 10^{-8}$.

### 3. 1,2,4-Dinitrobenzoesäure.

Tabelle 18.

$c = 0.1$. $\boldsymbol{n = 0}$. $c = 0.1$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^7$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^7$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·3488 | 3·32 | 0·3461 | 3·28 |
| 20 | 0·4900 | 3·28 | 0·4862 | 3·23 |
| 40 | 0·6844 | 3·25 | 0·6844 | 3·19 |
| 80 | 0·9665 | 3·20 | 0·9616 | 3·17 |

$\lambda_\infty = 191.6$. $\boldsymbol{\varkappa_0 = 3.24 \cdot 10^{-7}}$.

Tabelle 19.

$c = 0.1$. $\boldsymbol{n = 0.482}$. $c = 0.1$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^6$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·4681 | 1·43 | 0·4672 | 1·43 |
| 20 | 0·6550 | 1·41 | 0·6540 | 1·40 |
| 40 | 0·9144 | 1·37 | 0·9145 | 1·37 |
| 80 | 1·275 | 1·34 | 1·272 | 1·33 |

$\lambda_\infty = 123.9$. $\boldsymbol{\varkappa_{0\cdot482} = 1.39 \cdot 10^{-6}}$.
$\varkappa_0$ ber. $= 3.1 \cdot 10^{-7}$.

Tabelle 20.

$c = 0.1$. $\boldsymbol{n = 1.0}$. $c = 0.1$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^6$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·6450 | 3·54 | — | — |
| 20 | 0·9091 | 3·52 | 0·9482 | 3·79 |
| 40 | 1·273 | 3·46 | 1·301 | 3·62 |
| 80 | 1·785 | 3·42 | 1·802 | 3·49 |
| 160 | 2·514 | 3·42 | 2·506 | 3·40 |

$\lambda_\infty = 108.8$. $\boldsymbol{\varkappa_{1\cdot0} = 3.50 \cdot 10^{-6}}$.
$\varkappa_0$ ber. $= 3.23 \cdot 10^{-7}$.

Tabelle 21.

$c = 0{\cdot}1$. $\boldsymbol{n = 2{\cdot}0}$. $c = 0{\cdot}2$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^6$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|
| 5 | — | — | 0·6944 | 9·56 |
| 10 | 0·9944 | 9·83 | 0·9939 | 9·82 |
| 20 | 1·406 | 9·87 | 1.409 | 9.91 |
| 40 | 1·984 | 9·88 | 1.978 | 9·82 |
| 80 | 2·782 | 9·79 | 2·771 | 9·72 |
| 160 | 3·890 | 9·66 | 3·881 | 9·64 |
| 320 | 5·414 | 9·53 | — | — |

$\lambda_\infty = 100 \cdot 8$. $\boldsymbol{\varkappa_{2\cdot 0} = 9{\cdot}75 \cdot 10^{6}}$.

$\varkappa_0$ ber. $= 3{\cdot}02 \cdot 10^{-7}$.

Tabelle 22.

$c = 0{\cdot}0997$. $\boldsymbol{n = 3{\cdot}0}$. $c = 0{\cdot}1$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^5$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 1·447 | 2·31 | 1·440 | 2·29 |
| 20 | 2·045 | 2·32 | 2·032 | 2·27 |
| 40 | 2·862 | 2·29 | 2·859 | 2·29 |
| 80 | 3·996 | 2·29 | 4·006 | 2·31 |
| 160 | 5·576 | 2·24 | 5·596 | 2·27 |
| 320 | 7·739 | 2·21 | 7·808 | 2·26 |

$\lambda_\infty = 95 \cdot 8$. $\boldsymbol{\varkappa_{3\cdot 0} = 2{\cdot}26 \cdot 10^{-5}}$.

$\varkappa_0$ ber. $= 3{\cdot}28 \cdot 10^{-7}$.

**4. Dichloressigsäure.**

Tabelle 23.

$c = 0{\cdot}1006$. $\boldsymbol{n = 0}$. $c = 0{\cdot}1$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^7$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^7$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·4397 | 4·84 | 0·4399 | 4·81 |
| 20 | 0·6151 | 4·76 | 0·6157 | 4·74 |
| 40 | 0·8632 | 4·69 | 0·8641 | 4·65 |
| 80 | 1·230 | 4·75 | 1·227 | 4·70 |
| 160 | 1·720 | 4·66 | 1·720 | 4·63 |

$\lambda_\infty = 200 \cdot 7$. $\boldsymbol{\varkappa_0 = 4{\cdot}72 \cdot 10^{-7}}$.

Tabelle 24.

$c = 0{\cdot}0993$. $\boldsymbol{n = 1{\cdot}0}$. $c = 0{\cdot}0993$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^6$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·8622 | 5·35 | 0·8602 | 5·32 |
| 20 | 1·199 | 5·19 | 1·197 | 5·11 |
| 40 | 1·673 | 5·07 | 1·672 | 5·07 |
| 80 | 2·354 | 5·05 | 2·344 | 5·01 |
| 160 | 3·285 | 4·96 | 3·280 | 4·94 |
| 320 | 4·589 | 4·89 | 4·587 | 4·89 |

$\lambda_\infty = 117 \cdot 9$. $\boldsymbol{\varkappa_{1\cdot 0} = 5{\cdot}09 \cdot 10^{-6}}$.

$\varkappa_0$ ber. $= 4{\cdot}67 \cdot 10^{-7}$.

Tabelle 25.

$c = 0.0988$. $\boldsymbol{n = 2.0}$. $c = 0.0983$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^5$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 1.362 | 1.54 | 1.366 | 1.54 |
| 20 | 1.882 | 1.47 | 1.896 | 1.49 |
| 40 | 2.627 | 1.45 | 2.651 | 1.47 |
| 80 | 3.656 | 1.41 | 3.689 | 1.43 |
| 160 | 5.106 | 1.40 | 5.130 | 1.40 |
| 320 | 7.131 | 1.39 | 7.181 | 1.40 |

$\lambda_\infty = 109.9$. $\boldsymbol{\varkappa_{2.0} = 1.45 \cdot 10^{-5}}$.
$\varkappa_0$ ber. $= 4.38 \cdot 10^{-7}$.

Tabelle 26.

$c = 0.0988$. $\boldsymbol{n = 3.0}$. $c = 0.0988$.

| $v$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^5$ | $\lambda_v$ | $\varkappa \cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 1.915 | 3.35 | 1.907 | 3.33 |
| 20 | 2.656 | 3.25 | 2.647 | 3.23 |
| 40 | 3.695 | 3.18 | 3.685 | 3.16 |
| 80 | 5.154 | 3.11 | 5.128 | 3.08 |
| 160 | 7.135 | 3.08 | 7.111 | 3.05 |
| 320 | 9.860 | 3.01 | 9.841 | 3.00 |

$\lambda_\infty = 104.9$. $\boldsymbol{\varkappa_{3.0} = 3.15 \cdot 10^{-5}}$.
$\varkappa_0$ ber. $= 4.53 \cdot 10^{-7}$.

Wie ich früher gezeigt habe, sind die Affinitätskonstanten schwacher Säuren in Äthylalkohol viel kleiner als in Wasser. Der Unterschied in der Grössenordnung ist im allgemeinen $10^6$ [1]).

In Methylalkohol haben diese Säuren eine etwas grössere Affinitätskonstante, sie ist um ungefähr eine Zehnerpotenz grösser. Dies zeigt sich in folgender Zusammenstellung:

Tabelle 27.

Affinitätsgrössen in den beiden Alkoholen und Wasser.

| Säure | $\varkappa C_2H_6O$ | $\varkappa CH_4O$ | $\varkappa H_2O$ |
|---|---|---|---|
| Salizylsäure . . . . | $2.2 \cdot 10^{-9}$ | $1.32 \cdot 10^{-8}$ | $1.02 \cdot 10^{-3}$ |
| 1,3,5-Dinitrobenzoesäure | $8.16 \cdot 10^{-9}$ | $3.65 \cdot 10^{-8}$ | $1.5 \cdot 10^{-3}$ |
| 1,2,4-Dinitrobenzoesäure | $4.65 \cdot 10^{-8}$ | $3.24 \cdot 10^{-7}$ | ? |
| Dichloressigsäure . . . | $5.2 \cdot 10^{-8}$ | $4.72 \cdot 10^{-7}$ | $5.2 \cdot 10^{-2}$ |

[1]) H. Goldschmidt, Om affinitetskonstanten av syrer i alkoholisk oplósning. Forh. ved 16. skand. naturforskermöte 1916, S. 244.

Ein ähnliches Verhältnis zeigen Trichlorbuttersäure und Trichloressigsäure, die ebenso wie die relativ starke Pikrinsäure auf ihre Leitfähigkeit untersucht sind, die aber einer neuerlichen Prüfung unterzogen werden sollen, da einige Zahlen noch nicht genügend sicher sind.

Es ist nicht uninteressant, die Affinitätsgrössen der Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln mit den nun festgestellten Dissoziationskonstanten der beiden Alkohole und mit der des Wassers zu vergleichen. Für Äthylalkohol hat Danner[1]) bei 25° die Dissoziationskonstante $7{\cdot}3 \cdot 10^{-20}$ gefunden, Erik Larsson[2]) einerseits elektrometrisch, andererseits durch Bestimmung der Alkoholyse von Ammoniumbenzoat $5 \cdot 10^{-20}$ bzw. $4{\cdot}2 \cdot 10^{-20}$. Nach Bjerrum, Unmack und Zechmeister[3]) ist die Dissoziationskonstante des Methylalkohols bei 25° $2{\cdot}27 \cdot 10^{-17}$. Die drei Lösungsmittel haben also bei 25° Dissoziationskonstanten von den Grössenordnungen:

| Wasser | Methylalkohol | Äthylalkohol |
|---|---|---|
| $10^{-14}$ | $10^{-17}$ | $10^{-20}$ |

Trotz der Gleichheit dieser Differenzen ist der Unterschied zwischen den Affinitätsgrössen von schwachen Säuren in Wasser und in Methylalkohol soviel grösser, als der zwischen den Affinitätsgrössen in den beiden Alkoholen.

Ich habe früher[4]) gezeigt, dass der Einfluss von Wasserzusätzen auf die Affinitätsgrössen der schwachen Säuren in Äthylalkohol bis zu einem Wassergehalt $n = 3$ für alle untersuchten Säuren derselbe ist. Nach der von mir entwickelten Theorie der Hydrolyse der Alkohol-Wasserstoffionen soll die Affinitätsgrösse beim Wasserzusatz $n$ durch die Gleichung

$$\varkappa_n = \frac{\varkappa_0\,(n + 0{\cdot}058)}{0{\cdot}058}$$

ausgedrückt werden. Diese Gleichung gilt indessen nur bei kleinen $n$-Werten, bei grösseren ist die Gleichung

$$\varkappa_n = \frac{\varkappa_0\,(n + 0{\cdot}058)}{0{\cdot}058}\,(1 + 0{\cdot}9\,n + 0{\cdot}3\,n^2)$$

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2832 (1922).

[2]) Untersuchungen über die elektrolytische Dissoziation einiger Elektrolyte in äthylalkoholischer Lösung. Inauguraldissertation, Lund 1924.

[3]) Det kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Mathematisk-fysiske Meddelelser **5**, 11. Kopenhagen 1924.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 46 (1916).

anzuwenden. Für Methylalkohol ist, wie früher gezeigt wurde[1]), statt 0·058 die Konstante 0·235 einzusetzen. Für kleine Wassergehalte ist die Formel für Methylalkohol

$$\varkappa_n = \frac{\varkappa_0 (n + 0\cdot235)}{0\cdot235},$$

für grössere

$$\varkappa_n = \frac{\varkappa_0 (n + 0\cdot235)}{0\cdot235} (1 + 0\cdot9\, n + 0\cdot15\, n^2).$$

Mit Hilfe dieser Formel ist aus den gefundenen $\varkappa_n$-Werten $\varkappa_0$ ber. ausgewertet. Wie man durch Vergleichung der berechneten $\varkappa_0$-Werte mit den gefundenen sieht, ist die Übereinstimmung bei allen vier Säuren eine recht befriedigende. Wie in Äthylalkohol scheint auch in Methylalkohol der Wasserzusatz innerhalb der untersuchten Konzentrationen bei allen Säuren gleich zu wirken.

### C. Die Alkoholyse von Anilinsalzen in Methylalkohol.

In gleicher Weise, wie ich die Alkoholyse der Salze schwacher Säuren mit schwachen Basen in Äthylalkohol untersucht habe[2]), suchte ich die Alkoholyse der Anilinsalze der vier Säuren, deren Affinitätskonstante von uns bestimmt worden ist, in Methylalkohol festzustellen. Die Methode war bei den Äthylalkoholversuchen darauf basiert, dass die Natrium- und Anilinsalze ungefähr gleiches $\lambda_\infty$ zeigen, und dass ihre Leitfähigkeitskurven sehr nahe zueinander liegen. Man konstruiert eine Kurve mit den Volumina als Abszissen, den spez. Leitfähigkeiten der Natriumsalze als Ordinaten, bestimmte die Leitfähigkeit der Mischung von Säure und Anilin in Alkohol und suchte auf der Kurve das Volumen auf, das dieser Leitfähigkeit ($\varkappa$) entsprach. War die Konzentration von Säure und Base gleich $a$, so war der reziproke Wert des auf der Kurve gefundenen Volumens $x$, die als Salz vorhandene Menge des Gemenges. $x\gamma$, der in die Ionen gespaltene Teil des Salzes wurde durch Division des 1000fachen Wertes der beobachteten spez. Leitfähigkeit durch $\lambda_\infty$ des Natriumsalzes gefunden, und so hatte man alle Daten für die Gleichgewichtsgleichung

$$\frac{a - x}{x\gamma} = K = \sqrt{\frac{K_B}{K_S}},$$

worin $K_S$ die Affinitätsgrösse der schwachen Säure ist, während $K_B$ die Konstante des Systems ist:

$$\frac{[C_6H_5NH_2]\,[H^\cdot]}{[C_6H_5NH_3^\cdot]} = K_B.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 121 (1924).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 116 (1921).

Für ungleiche Konzentrationen von Säure und Base $a$ und $b$ nimmt die Gleichung die Form an:

$$\frac{\sqrt{(a-x)(b-x)}}{x\gamma} = K = \sqrt{\frac{K_B}{K_S}}\,.$$

Es ist klar, dass dieselben Gleichungen auch für die Alkoholyse in Methylalkohol gelten müssen, doch ist hier vielleicht zu berücksichtigen, dass nach dem vorliegenden experimentellen Material die Kurven der Natrium- und der Anilinsalze nicht so nahe zueinander liegen wie in Äthylalkohol. Vergleicht man die Kurven der beiden Pikrate in den Tabellen 6 und 7, so sieht man zwar, dass die $\lambda_\infty$ nahezu dieselben sind (mit Ausnahme der Reihen mit $n = 3$), aber die Kurven nähern sich einander erst bei höheren Verdünnungen. Wir haben daher die Berechnung von $K$ auf zwei Weisen ausgeführt. Zunächst haben wir die Kurve der Natriumsalze benutzt, so wie sie war. Dann haben wir aber auch diese Kurven nach dem Anilinsalz „transponiert", indem wir die spez. Leitfähigkeit des betreffenden Natriumsalzes mit dem Verhältnis:

$$\frac{\text{Leitfähigkeit des Anilinpikrats}}{\text{Leitfähigkeit des Natriumpikrats}}$$

multiplizierten. Dabei war freilich die Voraussetzung gemacht, dass das Verhältnis von Natriumsalz und Anilinsalz für die Salze aller Säuren dasselbe ist, was durchaus nicht feststeht.

Die Konstanten aus den ursprünglichen Natriumkurven sind mit $K$, die aus den transponierten mit $K'$ bezeichnet.

Diese Umrechnung wurde auch für die Leitfähigkeiten in wasserhaltigem Methylalkohol vorgenommen. Was den Einfluss des Wassers auf die Konstante $K$ anbelangt, so wurde in der oben zitierten Abhandlung die Theorie entwickelt, dass die Änderung der Affinitätskonstante der Säure durch den Wasserzusatz nur soweit zur Geltung kommt, als sie von dem empirisch gefundenen Faktor $1 + an + bn^2$ hervorgerufen wird, während der Faktor $\frac{n+r}{r}$ ($r$ Gleichgewichtskonstante im System Alkohol-Wasser-Wasserstoffion) eliminiert wird. Man kommt so zu dem Ausdruck:

$$K_n = \sqrt{\frac{K_B}{K_{S_0}(1 + an + bn^2)}} = \frac{K_0}{\sqrt{1 + an + bn^2}}\,.$$

In den Äthylalkoholversuchen war auch eine leidliche Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen und den berechneten $K_n$ zu bemerken, wenn auch mit wachsendem Wassergehalt die ge-

fundenen Konstanten hinter den berechneten mehr und mehr zurückblieben. Bei den Methylalkoholversuchen ist die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten $K_n$ von Anfang an viel grösser, so dass von einer Übereinstimmung höchstens bei ganz kleinen Wassergehalten die Rede sein kann. Es macht sich hier also noch ein anderer Einfluss geltend, der die Alkoholyse begünstigt und dem die Rückdrängung derselben bewirkenden Wassereinfluss (die Säure wird ja stärker) entgegenarbeitet. Man könnte an eine Hydratation des Anilins denken, es ist aber auch möglich, dass die Änderung der Dielektrizitätskonstante durch den Wasserzusatz auf die Stärke der Base herabmindernd wirkt (vgl. den Schluss dieses Abschnitts).

Ich gebe im folgenden die Resultate unserer Messungen unter Benutzung der Natriumsalzkurven für die Leitfähigkeit. Ich habe auch die Rechnungen mit den auf das Anilinsalz transponierten Leitfähigkeitskurven ausgeführt. Die so erhaltenen Konstanten $K'$ differieren nicht stark von den direkt erhaltenen.

Zunächst zeigen diese Versuche, dass die Umrechnung der Natriumsalzleitfähigkeit nach Anilinsalzleitfähigkeiten mit Hilfe des Verhältnisses Anilinpikrat—Natriumpikrat nur wenig an der Gleichgewichtskonstanten ändert. Die Werte von $K$ und $K'$ liegen, besonders bei den schwächeren Säuren, sehr nahe aneinander. Weiter ergibt sich das Resultat, dass bei den beiden schwächeren Säuren mit der Affinitätskonstante von der Größenordnung $10^{-8}$, Salicylsäure und 1,3,5-Dinitrobenzoesäure, dieselbe Gleichgewichtskonstante herauskommt, gleichgültig ob man mit äquivalenten Mengen Säure und Base arbeitet oder mit einem Überschusse der letzteren. Bei den zwei anderen Säuren mit der Affinitätskonstante von der nächsthöheren Grössenordnung hingegen fallen die $K$-Werte um so höher aus, je grösser der Basenüberschuss ist. Ich möchte die Ursache dieser Anomalie in der Häufung der Versuchsfehler suchen, die um so grösser werden, je mehr die alkoholytische Dissoziation zurückgedrängt wird, da ja die Differenz $a - x$ dann immer kleiner wird und jeder Fehler von $x$ stark ins Gewicht fällt. Alles, was die Leitfähigkeit vergrössert, muss $x$ herabsetzen, und $a - x$ und damit auch $K$ werden grösser. Ich möchte daher nur die $K$-Werte bei 1,2,4-Dinitrobenzoesäure und Dichloressigsäure als die richtigen ansehen, die für das Verhältnis $a = b$ gefunden sind.

Was die Wirkung des Wasserzusatzes zum Methylalkohol anbelangt, so zeigt der Vergleich der $\varkappa$-Werte, dass die spezifische Leitfähigkeit verhältnismässig wenig vom Wasser beeinflusst wird. Die $\varkappa$-Werte steigen mit wachsendem Wassergehalt nur langsam an, in

Tabelle 27. Alkoholyse des salicylsauren Anilins.

| Anfangskonzentration | $v =$ | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | $K_{Mittel}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a = 0·05$, $b = 0·05$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 49·28 | 24·62 | 12·28 | 6·12 | 3·06 | 1·526 | — | |
| $n = \emptyset$ | $K_0 =$ | 8·64 | 8·70 | 8·82 | 8·90 | 9·00 | — | — | 8·81 |
| $a = 0·05$, $b = 0·1$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 68·37 | 41·39 | 25·96 | 16·16 | 10·68 | 6.777 | 4·188 | |
| $n = \emptyset$ | $K_0 =$ | 8·67 | 8·77 | 8·80 | 8·92 | 9·01 | 9·06 | 9·18 | 8·92 |
| $a = 0·05$, $b = 0·05$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 51·14 | 25·58 | 12·75 | 6·395 | 3·185 | 1·606 | 0·809 | |
| $n = 0·5$ | $K_{0·5} =$ | 8·29 | 8·19 | 8·11 | 8·24 | 8·34 | — | — | 8·23 |
| $a = 0·05$, $b = 0·1$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 71·10 | 42·89 | 26·84 | 17·14 | 10·98 | 6·947 | 4·266 | |
| $n = 0·5$ | $K_{0·5} =$ | 7·97 | 8·15 | 8·30 | 8·30 | 8·33 | 8·40 | 8·37 | 8·26 |
| $a = 0·05$, $b = 0·05$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 53·41 | 26·73 | 13·34 | 6·641 | 3·309 | 1·657 | 0·839 | |
| $n = 1·0$ | $K_1 =$ | 7·45 | 7·49 | 7·64 | 7·60 | 7·80 | — | — | 7·60 |
| $a = 0·05$, $b = 0·1$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 74·27 | 44·82 | 27·98 | 17·79 | 11·33 | 7·087 | 4·310 | |
| $n = 1·0$ | $K_1 =$ | 7·45 | 7·49 | 7·67 | 7·82 | — | — | — | 7·59 |
| $a = 0·05$, $b = 0·05$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 57·43 | 28·82 | 14·41 | 7·185 | 3·886 | 1·794 | — | |
| $n = 2·0$ | $K_2 =$ | 6·19 | 6·23 | 6·34 | 6·43 | 6·46 | — | — | 6·33 |
| $a = 0·05$, $b = 0·1$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 78·80 | 47·59 | 29·59 | 18·70 | 11·77 | 7·267 | 4·358 | |
| $n = 2·0$ | $K_2 =$ | 6·28 | 6·29 | 6·32 | 6·43 | 6·54 | (6·68) | — | 6·37 |
| $a = 0·05$, $b = 0·05$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 62·27 | 31·27 | 15·60 | 7·758 | 3·874 | 1·935 | 0·966 | |
| $n = 3·00$ | $K_3 =$ | 5·39 | 5·46 | 5·54 | 5·69 | 5·68 | — | — | 5·55 |
| $a = 0.05$, $b = 0·1$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 85·74 | 51·78 | 32·16 | 20·16 | 12·53 | 7·605 | 4·471 | |
| $n = 3·0$ | $K_3 =$ | 5·42 | 5·41 | 5·57 | 5·57 | 5·69 | 5·64 | (5·96) | 5·55 |

Die mit der transponierten $K_1 v$-Kurve gefundenen Werte $K'$ sind folgende: $K'_0 = 8·67$. $K'_{0·5} = 8·04$. $K'_1 = 7·45$. $K'_2 = 6·25$. $K'_3 = 5·53$.
Die Unterschiede sind hier also sehr klein.

Tabelle 28. Alkoholyse des 1, 3, 5 = dinitrobenzoesauren Anilins.

| Anfangskonzentration | $v =$ | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | $K_{\text{Mittel}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a = 0.05$<br>$b = 0.05$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 70.32 | 35.82 | 18.01 | 8.985 | 4.462 | 2.206 | — | |
| $n = \emptyset$ | $K_0 =$ | 5.02 | 5.01 | 5.10 | 5.22 | 5.26 | — | — | 5.18 |
| $a = 0.05$<br>$b = 0.1$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 97.10 | 59.33 | 36.96 | 23.18 | 14.36 | 8.662 | 5.052 | |
| $n = \emptyset$ | $K_0 =$ | 5.14 | 5.10 | 5.05 | 5.10 | 5.19 | 5.24 | 5.33 | 5.16 |
| $a = 0.05$<br>$b = 0.05$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 73.91 | 37.75 | 19.03 | 9.505 | 4.736 | 2.358 | 1.169 | |
| $n = 0.5$ | $K_{0.5} =$ | 4.76 | 4.72 | 4.78 | 4.85 | 4.87 | — | — | 4.79 |
| $a = 0.05$<br>$b = 0.1$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 100.93 | 61.79 | 38.55 | 24.15 | 14.96 | 9.048 | 5.336 | |
| $n = 0.5$ | $K_{0.5} =$ | 4.80 | 4.75 | 4.71 | 4.77 | 4.74 | 4.74 | — | 4.75 |
| $a = 0.05$<br>$b = 0.05$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 75.03 | 38.38 | 19.45 | 9.751 | 4.889 | 2.455 | 1.233 | |
| $n = 1.0$ | $K_1 =$ | 4.45 | 4.41 | 4.43 | 4.48 | 4.51 | — | — | 4.46 |
| $a = 0.05$<br>$b = 0.1$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 101.91 | 62.22 | 38.63 | 24.03 | 14.72 | 8.768 | 5.046 | |
| $n = 1.0$ | $K_1 =$ | 4.51 | 4.46 | 4.45 | 4.41 | 4.54 | 4.54 | 4.47 | 4.48 |
| $a = 0.05$<br>$b = 0.05$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 79.57 | 40.95 | 20.77 | 10.44 | 5.245 | 2.631 | 1.317 | |
| $n = 2.0$ | $K_2 =$ | 3.79 | 3.73 | 3.74 | 3.78 | 3.79 | — | — | 3.76 |
| $a = 0.05$<br>$b = 0.1$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 105.93 | 64.54 | 39.82 | 24.50 | 14.75 | 8.607 | 4.876 | |
| $n = 2.0$ | $K_2 =$ | 3.93 | 3.83 | 3.87 | 3.69 | 3.99 | — | — | 3.86 |
| $a = 0.05$<br>$b = 0.05$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 81.61 | 42.17 | 21.42 | 10.76 | 5.385 | 2.683 | — | |
| $n = 3.0$ | $K_3 =$ | 3.34 | 3.28 | 3.27 | 3.32 | 3.36 | — | — | 3.32 |
| $a = 0.05$<br>$b = 0.1$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 109.86 | 66.91 | 41.03 | 24.94 | 14.79 | 8.468 | 4.645 | |
| $n = 3.0$ | $K_3 =$ | 3.38 | 3.32 | 3.34 | 3.23 | 3.40 | (3.57) | — | 3.33 |

$K'_0 = 5.06$. $K'_{0.5} = 4.65$. $K'_1 = 4.30$. $K'_2 = 3.75$. $K'_3 = 3.23$.

Tabelle 29. Alkoholyse des 1,2,4-dinitrobenzoesauren Anilins.

| Anfangskonzentration | $v =$ | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | $K_{\text{Mittel}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

Tabelle 29. Alkoholyse des 1,2,4-dinitrobenzoesauren Anilins.

| Anfangskonzentration | $v =$ | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | $K_{\text{Mittel}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 0$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 132·83 | 71·35 | 37·40 | 19·09 | 9·719 | 4·929 | 2·485 | |
| | $K_0 =$ | 1·83 | 1·80 | 1·73 | 1·74 | 1·77 | 1·73 | — | 1·77 |
| $a = 0·05$, $b = 0·1$, $n = 0$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 166·11 | 101·87 | 61·20 | 35·93 | 20·44 | 11·31 | 6·092 | |
| | $K_0 =$ | 1·97 | 1·93 | 1·96 | 1·80 | 1·78 | 1·77 | — | (1·87) |
| $a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 0·5$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 131·13 | 70·42 | 36·86 | 18·94 | 9·662 | 4·900 | — | |
| | $K_{0·5} =$ | 1·83 | 1·77 | 1·69 | 1·71 | 1·73 | 1·69 | — | 1·74 |
| $a = 0·05$, $b = 0·1$, $n = 0·5$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 166·06 | 101·0 | 60·31 | 35·16 | 19·84 | 10·855 | 5·797 | |
| | $K_{0·5} =$ | 1·87 | 1·95 | 1·92 | 1·86 | 1·89 | — | — | (1·89) |
| $a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 1·0$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 132·25 | 71·31 | 37·38 | 19·19 | 9·848 | 4·938 | — | |
| | $K_1 =$ | 1·63 | 1·62 | 1·56 | 1·58 | 1·58 | 1·57 | — | 1·59 |
| $a = 0·05$, $b = 0·1$, $n = 1·0$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 166·06 | 100·92 | 60·01 | 34·64 | 19·45 | 10·68 | 5·743 | |
| | $K_1 =$ | 1·75 | 1·81 | 1·72 | 1·77 | 1·86 | — | — | (1·78) |
| $a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 2·0$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 133·64 | 72·28 | 37·97 | 19·67 | 10·07 | 5·121 | 2·621 | |
| | $K_2 =$ | 1·47 | 1·45 | 1·36 | 1·30 | 1·36 | 1·29 | — | 1·37 |
| $a = 0·05$, $b = 0·1$, $n = 2·0$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 166·65 | 100·37 | 59·19 | 33·89 | 18·87 | 10·19 | 5.397 | |
| | $K_2 =$ | 1·58 | 1·58 | 1·69 | 1·69 | 1·62 | 1·56 | — | (1·62) |
| $a = 0·05$, $b = 0·05$, $n = 3·0$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 137.49 | 74·48 | 39·25 | 20·36 | 10·43 | 5·347 | 2·752 | |
| | $K_3 =$ | 1·30 | 1·24 | 1·21 | 1·20 | 1·19 | 1·17 | 1·13 | 1·21 |
| $a = 0·05$, $b = 0·1$, $n = 3·0$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 170·5 | 101·97 | 59·60 | 33·78 | 18·61 | 9·869 | 5·289 | |
| | $K_3 =$ | 1·39 | 1·42 | 1·40 | 1·49 | 1·59 | 1·78 | — | (1·51) |

$K'_0 = 1·72$. $K'_{0·5} = 1·63$. $K'_1 = 1·49$. $K'_2 = 1·32$. $K'_3 = 1·06$.

Tabelle 30. Alkoholyse des dichloressigsauren Anilins.

| Anfangskonzentration | $v =$ | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 | 640 | 1280 | $K_{\text{Mittel}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a = 0·05$, $b = 0·05$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 156·67 | 84·57 | 44·45 | 22·97 | 11·73 | 5·972 | 3·050 | |
| $n = ø$ | $K_0 =$ | 1·56 | 1·49 | 1·50 | 1·48 | 1·49 | 1·47 | — | 1·50 |
| $a = 0·05$, $b = 0·1$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 194·60 | 117·55 | 69·78 | 40·39 | 22·76 | 12·49 | 6·722 | |
| $n = ø$ | $K_0 =$ | 1·65 | 1·73 | 1·72 | 1·76 | 1·67 | 1·64 | — | (1·70) |
| $a = 0·05$, $b = 0·15$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 206·63 | 124·40 | 73·12 | 41·72 | 23·14 | 12·48 | 6·654 | |
| $n = ø$ | $K_0 =$ | 1·86 | 1·99 | 2·05 | 2·01 | 2·03 | 2·32 | — | (2·05) |
| $a = 0·05$, $b = 0·05$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 158·11 | 85·50 | 45·06 | 23·35 | 11·92 | 6·049 | 3·062 | |
| $n = 1·0$ | $K_1 =$ | 1·28 | 1.28 | 1·24 | 1·24 | 1·26 | 1·26 | — | 1·26 |
| $a = 0·05$, $b = 0·1$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 194·05 | 116·09 | 68·03 | 38·80 | 21·48 | 11·55 | 6·059 | |
| $n = 1·0$ | $K_1 =$ | 1·36 | 1·52 | 1·52 | 1·47 | 1·39 | (1·80) | — | (1·45) |
| $a = 0·05$, $b = 0·05$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 158·59 | 85·79 | 45·31 | 23·51 | 12.07 | 6·166 | 3·152 | |
| $n = 2·0$ | $K_2 =$ | 1·14 | 1·13 | 1·15 | 1·04 | 1·11 | 1·09 | — | 1·11 |
| $a = 0·05$, $b = 0·1$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 192·19 | 113.94 | 66·07 | 37·82 | 20·48 | 10·96 | 5·743 | |
| $n = 2·0$ | $K_2 =$ | 1·01 | 1·37 | 1·38 | 1·39 | 1·30 | (1·71) | — | (1·29) |
| $a = 0·05$, $b = 0·05$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 158·97 | 86·57 | 45·95 | 23·97 | 12·34 | 6·378 | 3·308 | |
| $n = 3·0$ | $K_3 =$ | 0·98 | 0·99 | 0·95 | 0·91 | 0·92 | 0·90 | — | 0·94 |
| $a = 0·05$, $b = 0·1$ | $\varkappa \cdot 10^5 =$ | 192·53 | 113·54 | 65·35 | 36·50 | 19·91 | 10·53 | 5·534 | |
| $n = 3.0$ | $K_3 =$ | 1·06 | 1·21 | 1·29 | 1·29 | 1·38 | (1·68) | — | (1·25) |

$K'_0 = 1·39$. $K'_1 = 1·03$. $K'_2 = 1·03$. $K'_3 = 0·84$.

einigen Reihen (bei 1,2,4-Dinitrobenzoesäure) ist sogar ein kleiner Rückgang zu merken. Dass die $K$-Werte trotzdem heruntergehen, wird durch das erhebliche Sinken von $\lambda_\infty$ mit steigendem $n$ bewirkt. Im Nenner der Gleichgewichtsgleichung steht ja $x\gamma$, das umgekehrt proportional zu $\lambda_\infty$ ist. Die $K$-Werte sinken bei drei Säuren in gleicher Weise mit steigendem Wassergehalt, während die 1,2,4-Dinitrosäure ein langsameres Sinken der Gleichgewichtskonstanten zeigt. In Tabelle 31 sind die Quotienten $\frac{K_0}{K_n}$ für die einzelnen Säuren angeführt. Gleichzeitig findet sich daselbst in der Kolonne „Theoretisches Verhältnis" der Quotient $\frac{K_0}{K_n}$, der sich aus der von mir früher entwickelten Theorie ergeben sollte, wonach für Methylalkohol die Beziehung gelten sollte:

$$K_n = \frac{K_0}{\sqrt{1 + 0{\cdot}9n + 0{\cdot}15n^2}}\,.$$

Wie man sofort sieht und wie schon oben erwähnt ist, trifft diese Beziehung hier durchaus nicht zu.

Tabelle 31.

Das Verhältnis $\frac{K_0}{K_n}$.

| $\frac{K_0}{K_n}$ | 1,2-$C_6H_4$ $(OH)COOH$ | 1,3,5-$C_6H_3$ $(NO_2)COOH$ | $C_2H_2Cl_2O_2$ | 1,2,4-$C_6H_3$ $(NO_2)_2COOH$ | Theoretisches Verhältnis |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{K_0}{K_{0\cdot5}}$ | 1·075 | 1·084 | — | 1·017 | 1·215 |
| $\frac{K_0}{K_1}$ | 1·165 | 1·157 | 1·185 | 1·113 | 1·432 |
| $\frac{K_0}{K_2}$ | 1·395 | 1·356 | 1·351 | 1·292 | 1·744 |
| $\frac{K_0}{K_3}$ | 1·596 | 1·557 | 1·595 | 1·463 | 2.248 |

Im allgemeinen ist also der Wassereinfluss auf $K$ derselbe für die meisten Säuren. Worin das abweichende Verhalten der 1,2,4-Säure begründet ist, lässt sich vorläufig nicht erklären. Die Säure soll einer erneuten Untersuchung unterzogen werden.

Aus den $K_0$-Werten lässt sich, da die Affinitätsgrössen der Säuren bekannt sind, $K_B$ berechnen, dessen Bedeutung aus der Gleichung

$$\frac{[C_6H_5NH_2][H^{\cdot}]}{[C_6H_5NH_3^{\cdot}]} = K_B$$

hervorgeht. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung

$$K_B = K_0^2 K_S.$$

Je nachdem, ob man mit $K_0$ oder $K'_0$ rechnet, ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 32.
Berechnung von $K_B$ für Anilin.

| Säure | $K_S$ | $K_0$ | $K'$ | $K_B \cdot 10^6$ | $K'_B \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1, 2-$C_6H_4(OH)(COOH)$ . . | $1{\cdot}32 \cdot 10^{-8}$ | 8·86 | 8·67 | 1·04 | 0·99 |
| 1, 3, 5-$C_6H_3(NO_2)_2(COOH)$ . | $3{\cdot}65 \cdot 10^{-8}$ | 5·17 | 5.06 | 0·98 | 0·93 |
| 1, 2, 4-$C_6H_3(NO_2)_2(COOH)$ . | $3{\cdot}24 \cdot 10^{-7}$ | 1·77 | 1·72 | 1·01 | 0·96 |
| $CHCl_2COOH$ . . . . . . | $4{\cdot}72 \cdot 10^{-7}$ | 1·50 | 1·39 | 1.04 | 0·91 |
| | | | Mittel: | $1{\cdot}02 \cdot 10^{-6}$ | $0{\cdot}95 \cdot 10^{-6}$ |

Man kann also setzen

$$K_B = 1 \cdot 10^{-6}\,(CH_4O).$$

Der Unterschied für Methyl- und Äthylalkohol ist demnach klein, für Äthylalkohol wurde im Mittel

$$K_B = 2 \cdot 10^{-6}\,(C_2H_6O)$$

gefunden, also von derselben Grössenordnung. Bringt man die von Bjerrum[1]) bestimmte Dissoziationskonstante des Methylalkohols mit in Rechnung entsprechend der Gleichung

$$\frac{[H^{\cdot}][CH_3O']}{[CH_3OH]} = \varkappa = 2{\cdot}27 \cdot 10^{-17},$$

so ergibt sich als Affinitätsgrösse des Anilins in methylalkoholischer Lösung

$$\varkappa_{CH_4O} = 2{\cdot}27 \cdot 10^{-11}.$$

In analoger Weise hat E. Larsson[2]) unter Benutzung der von mir gefundenen äthylalkohylitischen Konstante des Anilins den entsprechenden Wert für äthylalkoholische Lösungen zu

$$\varkappa_{C_2H_6O} = 2{\cdot}1 \cdot 10^{-14}$$

gefunden, indem er die Dissoziationskonstante für Äthylalkohol zu $4{\cdot}2 \cdot 10^{-20}$ setzte.

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit. S. 78.

In wässeriger Lösung ist die Affinitätskonstante des Anilins nach verschiedenen Methoden zu $5 \cdot 10^{-10}$ gefunden. $K_B$, die Dissoziationskonstante des Anilinions ergibt sich daraus und aus der Dissoziationskonstante des Wassers ($1{\cdot}2 \cdot 10^{-14}$) zu $2{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$, also grösser als $K_B$ in den beiden Alkoholen. Die Reihenfolge derselben ist demnach Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol, und die beiden letzteren Konstanten liegen einander sehr nahe. Etwas ähnliches zeigt auch Ammoniak, dessen Affinitätskonstanten in Methylalkohol von Bjerrum[1]), in Äthylalkohol von Larsson[2]) bestimmt sind. Tabelle 33 zeigt das Verhältnis von Affinitätskonstante $\varkappa$ und $K_B$ für Anilin und Ammoniak in den drei Lösungsmitteln.

Tabelle 33.

| Lösungsmittel | Anilin | | Ammoniak | |
|---|---|---|---|---|
| | $\varkappa$ | $K_B$ | $\varkappa$ | $K_B$ |
| $H_2O$ . . . . | $5 \cdot 10^{-10}$ | $2{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ | $1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ | $6{\cdot}7 \cdot 10^{-10}$ |
| $CH_4O$ . . . . | $2{\cdot}3 \cdot 10^{-11}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1{\cdot}2 . 10^{-6}$ | $1{\cdot}9 \cdot 10^{-11}$ |
| $C_2H_6O$ . . . | $2{\cdot}1 \cdot 10^{-14}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | $1{\cdot}5 \cdot 10^{-9}$ | $2{\cdot}8 \cdot 10^{-11}$ |

$K_B$, das allgemein durch die Gleichung

$$\frac{[XYZN][H^{\cdot}]}{[XYZN^{\cdot}]} = K_B$$

formuliert werden kann ($XYZ$ können drei ungleiche oder gleiche einwertige Reste sein oder ein ein- und ein zweiwertiger oder ein dreiwertiger) ist der wahre Ausdruck für die Stärke der Base. Je grösser $K_B$ ist, desto schwächer ist der basische Charakter der Verbindung, denn um so grösser ist dann der Zähler des Bruches, in den die Spaltungsprodukte des Ions eingehen. Ich habe schon vor Jahren gelegentlich meiner Arbeiten über Aminolyse[3]) darauf hingewiesen, dass die Stärke der Basen auch dann zum Ausdruck kommt, wenn keine Gelegenheit zur Bildung von Hydroxylionen vorhanden ist. Später, 1915[4]) habe ich gelegentlich meiner ersten Mitteilung über Alkoholyse den Ausdruck $K_B$ als Mass der Stärke der Basen angewandt und ebenso in meiner Abhandlung von 1921[5]).

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 89 (1899).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 11 (1916).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 116 (1921).

Zu meiner Freude sehe ich, dass J. N. Brönsted in seiner geistvollen Abhandlung „Einige Bemerkungen über den Begriff der Säuren und Basen"[1]) von ganz anderer Seite ausgehend zu einer, wie mir scheint, gleichen Anschauung kommt. Für seine Auffassung des Basenions als „Kationsäure" scheint auch das oben gegebene Resultat, dass Anilin und Ammoniak in Wasser schwächere Basen sind, d. h. grösseres $K_B$ besitzen als in den Alkoholen, zu sprechen. Als Säuren dissoziieren die Basenionen stärker in Wasser als in Alkoholen. Freilich scheint an dieser Dissoziation nicht nur die Dielektrizitätskonstante Einfluss zu haben, denn $K_B$ ist in Äthylalkohol für beide Basen etwas grösser als in Methylalkohol, aber immerhin ist hier der Unterschied viel kleiner, als zwischen Wasser und den Alkoholen.

Dass die Alkoholyse von Salzen von Basen des Ammoniaktypus mit schwachen Säuren in den Alkoholen sovielmal stärker ist als in Wasser, kommt nicht etwa daher, dass die Base schwächer wird, $K_B$ wird im Gegenteil, wie gezeigt wurde, kleiner. Die Ursache ist vielmehr, dass mit fallender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels die Dissoziation der Säure immer kleiner wird, die Konzentration der $H$-Ionen, die zur Bildung des Basenions nötig sind, nimmt sehr stark ab. Nun erklärt es sich auch, warum Salze mit starken Säuren in Alkoholen eine geringere Spaltung in Base und Säure zeigen, als in Wasser, wie dies aus meinen Versuchen[2]) hervorgeht. Die starken Säuren sind in Alkohol namentlich bei grösseren Verdünnungen ungefähr ebenso stark elektrolytisch dissoziiert wie in wässerigen Lösungen, das $K_B$ der Base ist aber kleiner als in Wasser; folglich muss die alkoholytische Spaltung klein sein. Man vergleiche die Unterschiede der Leitfähigkeiten von salzsauerm Anilin mit und ohne Zusatz von Anilinüberschuss in alkoholischen Lösungen etwa mit Bredigs entsprechenden Versuchen in wässeriger Lösung[3]), um zu sehen, wie gering die Spaltung in den Alkoholen im Vergleich zu der in Wasser ist.

## Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeit der Natriumsalze der Salicylsäuren, 1, 3, 5- und 1, 2, 4-Dinitrobenzoesäure, der Dichloressigsäure und Pikrinsäure, sowie des Anilinsalzes letzterer Säure in absolutem und wasserhaltigem Methylalkohol wurde gemessen.

---

[1]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas XLII, 718 (1923).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 37 (1912); **99**, 123–126 (1921).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 322 (1894).

2. Die Affinitätskonstanten der vier erstgenannten Säuren wurden in absolutem und wasserhaltigem Methylalkohol bestimmt.

3. Die Alkoholyse der Anilinsalze der vier Säuren in Methylalkohol wurde durch Leitfähigkeitsmessungen von Mischungen von Säure und Anilin und Vergleichung derselben mit der Leitfähigkeit der Natriumsalze festgestellt. Die Grösse $K_B$, die bestimmend für die Stärke einer Base ist, wurde für Anilin in Methylalkohol zu $1 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Daran wurden Betrachtungen über die Stärke der Basen in verschiedenen Lösungsmitteln geknüpft.

---

Die Kosten dieser vor mehreren Jahren ausgeführten Arbeit wurden durch Bewilligungen aus „Universitetets Jubilaeumsfond“ und „Fridtiof Nansens Fond“ gedeckt, wofür ich meinen besten Dank sage.

Kristiania, Chemisches Universitätslaboratorium.
Juli 1924.

---

# Über die Kinetik der katalytischen Zersetzung der Bromkamphokarbonsäure.

Von

**W. Pastanogoff †.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 24.)

## 1. Einleitung.

Die Kinetik der Abspaltung von Kohlendioxyd aus Kamphokarbonsäure und Bromkamphokarbonsäure wurde von G. Bredig und seinen Mitarbeitern Balcom[1]), Fajans[2]), Creighton[3]) und Joyner[4]) eingehend studiert.

Diese Zersetzung mit den Bruttogleichungen:

$$C_{10}H_{15}OCOOH = CO_2 + C_{10}H_{16}O$$

$$C_{10}H_{14}BrCOOH = CO_2 + C_{10}H_{15}BrO$$

wird in nicht ionisierenden Medien durch organische Basen in hohem Masse beschleunigt. Die katalytische Wirkung der Base wurde durch die Bildung eines Salzes erklärt, welches sich viel rascher zersetzt, als die freie Säure. Die Zersetzung der Säuren verläuft ohne Katalysatoren streng nach dem Gesetze erster oder zweiter Ordnung, je nach der Natur der Lösungsmittel. In Gegenwart von Basen jedoch zeigt der Verlauf der Reaktion einige Eigentümlichkeiten. Besonders schien der Mechanismus der Reaktion im Falle der Bromkamphokarbonsäure ein komplizierter zu sein.

[1]) Ber. **41**, 740 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 95 (1910); G. Bredig und K. Fajans, Ber. **41**, 752 (1908).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 543 (1913).

[4]) G. Bredig und R. A. Joyner, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 285 (1918).

In Gegenwart optisch-aktiver Basen, wie z. B. gewisser Alkaloide, zersetzen sich beide *d*- und *l*-Antipoden der Säuren mit verschiedener Geschwindigkeit, und durch rechtzeitiges Unterbrechen der Zersetzung wurden sowohl optisch-aktive Säuren als auch optisch-aktiver Kampher bzw. Bromkampher erhalten. Dadurch wurde erstmals eine optische Aktivierung optisch-inaktiver Stoffe auf katalytischem Wege ohne Fermente erzielt.

Im Falle der Kamphokarbonsäure stimmte die optische Aktivität der erhaltenen Produkte mit der aus kinetischen Daten berechneten ziemlich gut überein[1]), dagegen war das nicht der Fall bei der Bromkamphokarbonsäure: die optische Aktivität der erhaltenen Produkte war immerhin erheblich kleiner, als die kinetische Theorie erwarten liess[2]).

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. G. Bredig studierte ich daher die katalytische Zersetzung von Bromkamphokarbonsäure weiter, um die Faktoren zu finden, die den eigenartigen Verlauf der Reaktion und die geringere optische Aktivität der erhaltenen Produkte bedingen.

## 2. Präparate und Versuchsanordnung.

Die zur Anwendung gelangten Präparate von Bromkamphokarbonsäure wurden aus den entsprechenden Präparaten von Kamphokarbonsäure nach der Methode von O. Aschan[3]) dargestellt. Ein Teil der Bromkamphokarbonsäure wurde 100%ig, ein anderer Teil war nicht ganz rein (96 bis 98%ig). Es wurde aber mit Hilfe der mit dem reinen Präparate ausgeführten Versuche festgestellt, dass der Charakter des Reaktionsverlaufes durch diese Verunreinigung der Präparate in keiner Weise beeinflusst wird[4]).

Als Lösungsmittel wurden Acetophenon und *o*-Nitrotoluol angewendet; sie wurden mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und destilliert.

Die Katalysatoren: Anilin wurde über Ätzkali destilliert; Chinidin wurde bei 100° bis 110° bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

Das Fortschreiten der Reaktion mit der Zeit wurde durch Wägung der ausgeschiedenen Menge Kohlendioxyd verfolgt. Die Versuchsanordnung ist von K. Fajans[5]) und Creighton[6]) ausführlich beschrieben worden.

---

[1]) K. Fajans, loc. cit.
[2]) H. Creighton, loc. cit.
[3]) Ber. **27**, 1445 (1894).
[4]) Näheres darüber findet man in der Dissertation W. Pastanogoff, Zürich 1915.
[5]) Loc. cit.
[6]) Loc. cit.

## 3. Kinetische Untersuchung.

### a) Allgemeines.

Die kinetischen Versuche von Fajans und Creighton ergaben, dass die Geschwindigkeitskonstante der Bromkamphokarbonsäure in Benzoesäureäthylester und in Acetophenon bei Gegenwart von organischen Basen ein Maximum zeigt. Da dieses Verhalten der Reaktion auf „Autokatalyse" zu deuten schien, war es von Interesse, nachzusehen, ob die Konzentration der freien, an Base nicht gebundenen Säure auf den Verlauf der Reaktion einen Einfluss ausübt. Um dies zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt: erstens wurde die Zersetzung der Säure bei sehr grossen Konzentrationen der als Katalysator angewandten Base, also in Abwesenheit von freier Säure untersucht, und zweitens wurden die Geschwindigkeiten bei Versuchen gemessen, in welchen man nur die Anfangskonzentrationen der Säure variieren liess, während die Konzentration der Base und auch die übrigen Versuchsbedingungen immer konstant erhalten wurden.

### b) Versuche mit grösserer Konzentration der Base.

Es wurde die katalytische Wirkung zweier Basen, Anilin und Chinidin, untersucht; Anilin gehört zu den schwachen Basen; Chinidin katalysiert die Reaktion sehr ähnlich den starken Basen, wie z. B. dem Piperidin.

Die Versuche sind in der Tabelle 1 angegeben.

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass der Reaktionsverlauf in Abwesenheit von freier Säure dem Gesetze erster Ordnung gut entspricht, jedoch war dies bei Zusatz von katalysierenden Basen nur dann der Fall, wenn die Base eine schwache, wie z. B. Anilin, und in nicht zu grosser Menge vorhanden war. Bei grösseren Mengen katalysierender Base aber, oder schon bei sehr geringen Zusätzen anderer katalysierender Basen wie Chinidin, Piperidin usw. stieg die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung während des Versuches sehr stark an[1]).

Das Experiment hat also gezeigt, dass die Komplikationen in dem Verlaufe der Reaktion nur dann auftreten, wenn die freie Säure zugegen ist.

[1]) Vgl. Creighton, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 552—560 und W. Pastanogoff, loc. cit., 26—27.

Tabelle 1.

1·0730 g $d$-Säure und 1·0266 g Anilin in 30 ccm Acetophenon (0·1221 Mole Säure und 0·3715 Mole Anilin pro Liter).
Temperatur 40°.

| $t$ Zeit in Min. | $A-x$ in mg $CO_2$ | $k$[1] |
|---|---|---|
| 0 | 150·0[2] | — |
| 6 | 131·2 | 0·0223 |
| 13 | 111·4 | 0·0229 |
| 18 | 99·1 | 0·0230 |
| 25 | 84·6 | 0·0229 |
| 35 | 67·9 | 0·0227 |
| 45 | 54·3 | 0·0226 |
| 55 | 43·4 | 0·0226 |
| 65 | 34·9 | 0·0224 |
| 75 | 27·9 | 0·0224 |
| 150 | 8·6 | (0·0191) |
| | Mittel: | 0·0226 |

1·0833 g $d$-Säure und 0·800 g Chinidin in 15 ccm Acetophenon (0·2465 Mole Säure und 0·1646 Mole Chinidin pro Liter).
Temperatur 25°.

| $t$ Zeit in Min. | $A-x$ in mg $CO_2$ | $k$ |
|---|---|---|
| 0 | 105·3 | — |
| 4 | 59·1 | 0·144 |
| 8 | 30·9 | 0·153 |
| 12 | 16·1 | 0·157 |
| 17 | 7·4 | 0·156 |
| 24 | 3·3 | 0·144 |
| 36 | 1·0 | (0·129) |
| | Mittel: | 0·151 |

**c) Versuche mit verschiedener Anfangskonzentration der Säure.**

Diese Versuche sollen entscheiden, ob irgendein Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration der noch vorhandenen freien Säure existiert. Es wurden dafür folgende Versuche mit dem Chinidin als Katalysator in dem Lösungsmittel $o$-Nitrotoluol ausgeführt. Die Konzentration des Chinidins war konstant, gleich 0·0023 Mole pro Liter, die Konzentration der Säure aber wurde von 0·1450 bis 0·0714 Mole pro Liter variiert.

Die Resultate sind in der Tabelle 2 angegeben.

In den weiteren Versuchen wurde die Konzentration des Katalysators variiert. Einmal war die Konzentration doppelt so gross, ein andermal anderthalbmal so gross genommen, als es bei den ersten Versuchen der Fall war. Die Ergebnisse der Versuche soll folgende Tabelle 3 veranschaulichen.

---

[1] $k = \frac{1}{0{\cdot}4343\,t} \cdot \log \frac{A}{A-x}$. Hierin bedeuten $A$ anfängliche, $x$ die umgesetzte Menge der Bromkamphokarbonsäure in Milligrammen $CO_2$; $t$ die Zeit, $k$ die Konstante.

[2] Der Wert $A$ wurde immer durch Summieren der ganzen ausgeschiedenen $CO_2$-Menge erhalten.

Tabelle 2. 0·0197 g Chinidin in 26 ccm $o$-Nitrotoluol (0·0023 Mole pro Liter). Temperatur 40·0°.

| 1·1044 g $d$-Säure (0·1450 Mole pro Liter) | | | | 0·7972 g $d$-Säure (0·1046 Mole pro Liter) | | | | 0·5436 g $d$-Säure (0·0714 Mole pro Liter) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $x$ | $\frac{dx}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ | $C$[1] | $t$ | $x$ | $\frac{dx}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ | $C$[1] | $t$ | $x$ | $\frac{dx}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ | $C$[1] |
| 0 | 0 | — | 165·3 | 0 | 0 | — | 119·9 | 0 | 0 | — | 80·7 |
| 10 | 5·9 | 0·59 | 162·3 | 10 | 6·7 | 0·67 | 116·5 | 10 | 8·2 | 0·82 | 76·6 |
| 20 | 13·1 | 0·72 | 155·7 | 20 | 15·9 | 0·92 | 108·5 | 20 | 17·9 | 0·97 | 67·7 |
| 30 | 20·4 | 0·73 | 148·5 | 30 | 25·0 | 0·91 | 99·4 | 30 | 29·7 | 1·18 | 56·9 |
| 40 | 28·1 | 0·77 | 141·0 | 40 | 34·7 | 0·97 | 90·0 | 40 | 43·6 | 1·39 | 44·1 |
| 50 | 36·0 | 0·79 | 133·2 | 50 | 44·8 | 1·01 | 80·0 | 50 | 60·4 | 1·68 | 28·7 |
| 60 | 43·8 | 0·78 | 125·3 | 60 | 55·7 | 1·09 | 69·6 | 60 | 78·7 | 1·83 | 11·2 |
| 70 | 52·1 | 0·83 | 117·3 | 70 | 67·4 | 1·17 | 58·3 | | | | |
| 80 | 61·5 | 0·94 | 108·4 | 80 | 80·5 | 1·31 | 45·9 | | | | |
| 91 | 71·8 | 0·94 | 98·6 | 90 | 96·1 | 1·56 | 31·5 | | | | |
| 100 | 80·3 | 0·94 | 89·2 | 100 | 117·9 | 2·18 | 12·8 | | | | |
| 110 | 90·4 | 1·01 | 79·9 | | | | | | | | |
| 120 | 101·1 | 1·07 | 69·5 | | | | | | | | |
| 130 | 112·8 | 1·17 | 58·3 | | | | | | | | |
| 140 | 126·1 | 1·33 | 45·8 | | | | | | | | |
| 150 | 141·4 | 1·53 | 31·5 | | | | | | | | |
| 160 | 162.2 | 2·08 | 13·4 | | | | | | | | |
| 167 | 163·9 | 0·24 | 2·2 | | | | | | | | |

Tabelle 3.

1·2814 g $d$-Säure und 0·0394 g Chinidin in 27 ccm $o$-Nitrotoluol (0·1672 Mole Säure und 0·0045 Mole Chinidin pro Liter).

Temperatur 40·0°.

| $t$ | $x$ | $\frac{dx}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ | $C$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | — | 197·7 |
| 10 | 11·5 | 1·15 | 191·9 |
| 20 | 24·8 | 1·33 | 179·5 |
| 30 | 39·3 | 1·45 | 165·6 |
| 40 | 54·8 | 1·55 | 150·6 |
| 50 | 71·1 | 1·63 | 134·7 |
| 60 | 89·1 | 1·80 | 117·5 |
| 70 | 108·4 | 1·93 | 98·9 |
| 75 | 118·8 | 2·08 | 84·0 |
| 80 | 129·9 | 2·22 | 73·3 |
| 85 | 142·2 | 2·46 | 61·6 |
| 90 | 156·2 | 2·80 | 48·4 |
| 95 | 173·9 | 3·54 | 32·6 |
| 100 | 193·1 | 3·84 | 19·1 |

1·0530 g $d$-Säure und 0.0296 g Chinidin in 26·8 ccm $o$-Nitrotoluol (0·1403 Mole Säure und 0·0034 Mole Chinidin pro Liter).

Temperatur 40·0°.

| $t$ | $x$ | $\frac{dx}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ | $C$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | — | 164·8 |
| 10 | 9·3 | 0·93 | 160·1 |
| 20 | 21·1 | 1·18 | 149·5 |
| 30 | 33·4 | 1·23 | 137·5 |
| 40 | 46·3 | 1·29 | 124·9 |
| 50 | 59·6 | 1·33 | 111·8 |
| 60 | 74·1 | 1·45 | 97·9 |
| 70 | 89·8 | 1·57 | 82·8 |
| 80 | 107·2 | 1·74 | 66·2 |
| 90 | 128·2 | 2·10 | 47·0 |
| 95 | 141·9 | 2·74 | 29·7 |
| 100 | 159·5 | 3·52 | 14·0 |
| 106 | 162·7 | 0·54 | 3·6 |

[1] $C = A - \frac{x_2 + x_1}{2}$ ist die Menge der noch unzersetzten bzw. nahezu die Menge der freien Säure.

Eine graphische Darstellung der erhaltenen Resultate findet man in Fig. 1. Abszissen sind die Mengen noch unzersetzter Säure ($C$); Ordinaten die mittleren Geschwindigkeiten der Reaktion. In den Versuchen der Tabelle 3 wurden dabei die experimentellen Werte von

$$\frac{dx}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$$

durch 2 bzw. durch 1·5 dividiert.

Wie aus der Fig. 1 ersichtlich, liegen alle Punkte aus den ersten drei Versuchen auf einer Kurve ($A$). Nur die ersten Punkte liegen unterhalb der Kurven, was sich aber dadurch erklärt, dass am An-

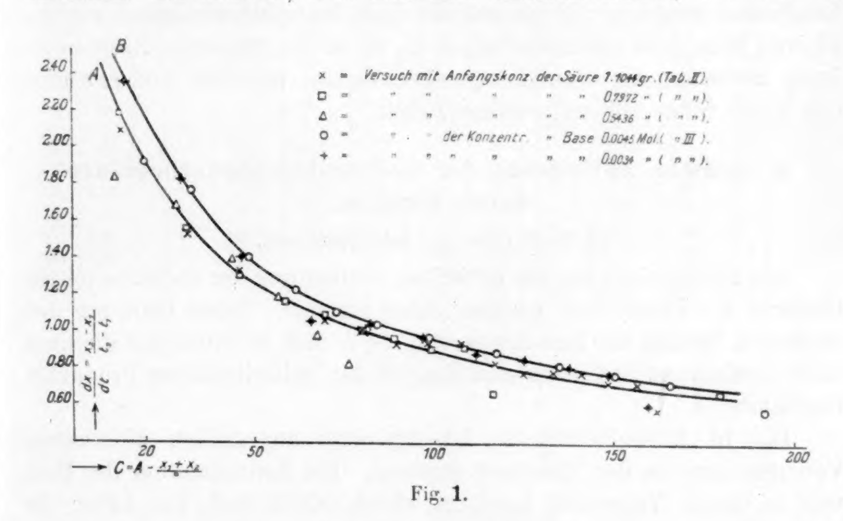



Fig. 1.

fange des Versuches die Badtemperatur noch nicht ganz erreicht war. Die in den letzten zwei Versuchen bestimmten Punkte liegen auf einer anderen Kurve ($B$), die aber der ersten ganz parallel verläuft.

Die Kurven zeigen deutlich, dass zwischen den aufgetragenen Grössen ein Zusammenhang besteht: jeder Konzentration der freien Säure entspricht eine bestimmte Zersetzungsgeschwindigkeit, einerlei ob wir von dieser Konzentration der Säure die Reaktion anfangen oder zu ihr durch Fortschreiten der Reaktion gelangt sind.

Aus Tabelle 2 ist leicht zu ersehen, dass die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit ihrer absoluten Grösse nach mit wachsender Anfangskonzentration der Säure fällt, und dass überhaupt, je kleiner die Anfangskonzentration der angewandten Säure ist, desto grösser die nach gleichen Zeiten abgespaltene Menge des Kohlendioxyds ist.

Die Frage nach der Ursache der gefundenen Beziehung lässt sich einstweilen nicht beantworten. Möglicherweise haben wir es hier mit einem ähnlichen Phänomen zu tun, wie es von R. Joyner[1]) bei der Kamphokarbonsäure gefunden wurde, nämlich, dass die Basen mit einem Säureüberschuss saure Salzkomplexe bilden: mit einem Mole Base könnten sich beispielsweise drei Mole Säure verbinden, und in der Lösung bestände z. B. das Gleichgewicht

$$\frac{C_{\text{saures Salz}}}{C^2_{\text{Säure}} \cdot C_{\text{neutral. Salz}}} = K.$$

Das saure Salz und das neutrale können verschiedene Reaktionskonstanten besitzen. Hängt nun die Reaktionsgeschwindigkeit von der aktiven Menge des neutralen Salzes ab, so ist der gefundene Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration der freien Säure die notwendige Folge.

## 4. Optische Aktivierung der *in*-Bromkamphokarbonsäure durch Katalyse.

### a) Versuche in Acetophenon.

Die Verhältnisse bei der optischen Aktivierung der *in*-Säure mittels Chinidin als Katalysator wurden näher studiert. Dabei habe ich den zeitlichen Verlauf der Zersetzung von *d*-, *l*- und *in*-Säure und die nach einer bestimmten Zeit gebildeten Mengen von optisch aktiven Produkten bestimmt.

Die in Acetophenon als Lösungsmittel angestellten kinetischen Versuche sind in der Tabelle 4 gegeben. Die Konzentration der Base war in diesen Versuchen konstant, gleich 0·0059 Mole pro Liter; die Anfangskonzentration der Säure war aber nur annähernd gleich, doch sind die Unterschiede in diesen Konzentrationen sehr gering gewesen, so dass die Versuche miteinander vergleichbar sind.

Die graphische Darstellung der angeführten Resultate findet sich in Fig. 2.

In Übereinstimmung mit den Resultaten von Creighton zeigten die Versuche, dass der gemessene Umsatz der *in*-Säure am Ende der Reaktion kleiner als der berechnete ist, wobei die Abweichungen die Versuchsfehler überragen.

Die Menge des gebildeten aktiven Produktes musste in einem Moment gemessen werden, wo die oben erwähnten Abweichungen noch nicht sehr bemerkbar waren. Der geeignete Punkt war nach

[1]) Loc. cit.

Tabelle 4. 0·02 g Chinidin in 10·5 ccm Acetophenon (0·0059 Mole pro Liter). Temperatur 40·0°.

| 1·0777 g *d*-Säure (0·3506 Mole pro Liter) | | | | 1·0687 g *l*-Säure (0·3474 Mole pro Liter) | | | | 1·0661 g *in*-Säure (0·3433 Mole pro Liter) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $x$ | $\frac{dx}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ | % Zers. | $t$ | $x$ | $\frac{dx}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ | % Zers. | $t$ | $x$ | $\frac{dx}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ | % Zersetzung[1] beob. | % Zersetzung[1] berech. |
| 0 | 0 | — | 0 | 0 | 0 | — | 0 | 0 | 0 | — | 0 | 0 |
| 5 | 3·3 | 0·66 | 2·0 | 5 | (2·1) | 0·42 | 1·3 | 5 | 2·3 | 0·46 | 1·4 | 1·7 |
| 10 | 10·1 | 1·36 | 6·2 | 10 | 7·3 | 1·04 | 4·6 | 10 | 8·9 | 1·32 | 5·6 | 5·4 |
| 15 | 17·1 | 1·40 | 10·6 | 15 | 13·0 | 1·14 | 8·1 | 15 | 15·9 | 1·40 | 9·9 | 9·4 |
| 25 | 33·0 | 1·59 | 20·4 | 25 | 25·7 | 1·27 | 16·0 | 25 | 30·1 | 1·42 | 18·8 | 18·2 |
| 35 | 50·2 | 1·72 | 31·0 | 35 | 38·8 | 1·31 | 24·2 | 35 | 44·4 | 1·43 | 27·7 | 27·6 |
| 45 | 68·2 | 1·80 | 42·2 | 40 | 45·4 | 1·32 | 28·3 | 45 | 60·3 | 1·59 | 37·7 | 37·4 |
| 50 | 78·3 | 2·02 | 48·4 | 45 | 52·2 | 1·36 | 32·5 | 50 | 69·0 | 1·74 | 43·1 | 42·7 |
| 55 | 88·7 | 2·08 | 54·8 | 50 | 59·3 | 1·42 | 37·0 | 55 | 77·4 | 1·68 | 48·3 | 48·2 |
| 60 | 99·8 | 2·02 | 61·7 | 55 | 66·5 | 1·44 | 41·5 | 60 | 85·8 | 1·68 | 53·6 | 53·9 |
| 65 | 112·1 | 2·46 | 69·3 | 60 | 73·8 | 1·46 | 46·0 | 65 | 94·9 | 1·82 | 59·3 | 59·9 |
| 70 | 126·1 | 2·80 | 77·9 | 65 | 81·2 | 1·48 | 50·6 | 70 | 104·6 | 1·94 | 65·3 | 66·7 |
| 75 | 143·2 | 3·42 | 88·5 | 70 | 89·0 | 1·56 | 55·5 | 75 | 114·9 | 2·06 | 71·8 | 74·5 |
| 80 | 159·6 | 3·28 | 98·7 | 75 | 97·1 | 1·62 | 60·5 | 80 | 126·0 | 2·22 | 78·7 | 82·3 |
| | | | | 80 | 105·5 | 1·68 | 65·8 | 85 | 138·0 | 2·48 | 86·5 | — |
| | | | | 85 | 114·0 | 1·70 | 71·1 | 90 | 153·6 | 3·04 | 95·9 | — |
| | | | | 90 | 123·3 | 1·86 | 76·9 | | | | | |
| | | | | 95 | 133·5 | 2·04 | 83·2 | | | | | |
| | | | | 100 | 145·0 | 2·30 | 90·4 | | | | | |
| | | | | 105 | 158·0 | 2·60 | 98·5 | | | | | |

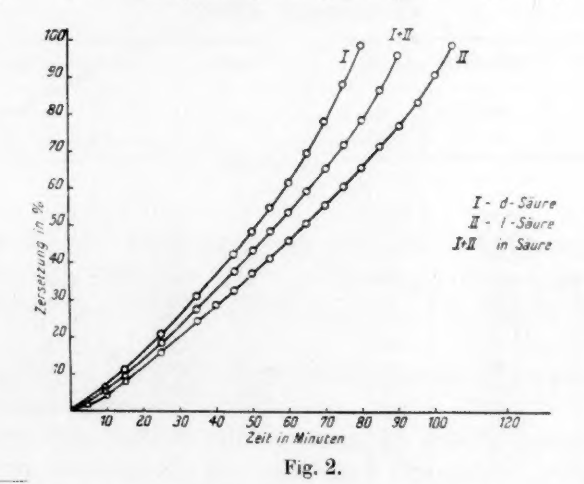



Fig. 2.

[1]) Die %-Zersetzung der *in*-Säure ist in der Weise berechnet, dass aus den Werten für den Umsatz der *d*- und *l*-Säure für jeden Zeitpunkt das Mittel genommen wurde.

Fig. 2 am Schluss von 55 Minuten zu wählen, in welchem Moment 54·8% der *d*-Säure und 41·5% der *l*-Säure zersetzt worden waren.

Es wurden zwei Parallelversuche mit 4·2748 g *in*-Säure und 0·08 g Chinidin, in 42 ccm Acetophenon gelöst, bei 40° ausgeführt[1]). Die Menge der gebildeten *l*-Säure wurde zu 0·221 g bestimmt. Nach den kinetischen Daten aber soll 0·2842 g gebildet werden. Die Menge des gebildeten *d*-Bromkamphers wurde gleich 0·139 g gefunden; während sie nach der Theorie 0·224 g betragen sollte. Es wurde also vom aktiven Produkte weniger erhalten, als aus den kinetischen Daten berechnet worden war; doch ist der Unterschied nicht sehr gross.

### b) Versuche in *o*-Nitrotoluol.

Ferner wurden die Aktivierungsverhältnisse in *o*-Nitrotoluol untersucht. Die kinetischen Versuche sind in den Tabellen 5 und 6 angegeben. Die Konzentration der Base war in diesen Versuchen gleich 0·0032 Mole pro Liter.

Graphisch dargestellt findet man die Versuche in Fig. 3.

Wie Fig. 3 zeigt, liegt die Zersetzungskurve der optisch inaktiven Säure zwischen denjenigen der aktiven, aber nicht in der Mitte, sondern tiefer, d. h. die Zersetzung erfolgt langsamer, als es aus den

Tabelle 5.

0·023 g Chinidin in 22·3 ccm *o*-Nitrotoluol (0·0032 Mole pro Liter) Temperatur 40·0°.

| 1·0572 g *d*-Säure (0·1665 Mole pro Liter) | | | |
|---|---|---|---|
| $t$ | $x$ | $\frac{dx}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ | % Zers. |
| 0 | 0 | — | 0 |
| 10 | 5·4 | 0·54 | 3·3 |
| 20 | 12·5 | 0·71 | 7·6 |
| 40 | 30·2 | 0·89 | 18·4 |
| 60 | 49·0 | 0·94 | 29·9 |
| 70 | 59·1 | 1·01 | 36·1 |
| 90 | 80·7 | 1·08 | 49·3 |
| 100 | 92·6 | 1·19 | 56·5 |
| 110 | 105·2 | 1·26 | 64·3 |
| 120 | 119·2 | 1·40 | 72·8 |
| 130 | 136·0 | 1·68 | 83·0 |
| 135 | 146·9 | 2·18 | 89·7 |
| 140 | 160·8 | 2·70 | 98·2 |

| 1·0580 g *l*-Säure (0·1674 Mole pro Liter) | | | |
|---|---|---|---|
| $t$ | $x$ | $\frac{dx}{dt} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ | % Zers. |
| 0 | 0 | — | 0 |
| 20 | 13·4 | 0·67 | 8·0 |
| 40 | 29·0 | 0·78 | 17·3 |
| 61 | 45·8 | 0·80 | 27·3 |
| 80 | 61·2 | 0·81 | 36·5 |
| 100 | 78·4 | 0.86 | 46·8 |
| 120 | 97·0 | 0·93 | 57·9 |
| 140 | 117·0 | 1·00 | 69·8 |
| 150 | 127·2 | 1·02 | 75·9 |
| 160 | 139·2 | 1·20 | 83·0 |
| 170 | 153·6 | 1·44 | 91·6 |
| 180 | 167·2 | 1·36 | 99·8 |

[1]) Näheres über die Methode und Ausführung der Versuche findet man in W. Pastanogoff, loc. cit., S. 54—56.

Tabelle 6.
0·046 g Chinidin in 44·6 ccm Nitrotoluol (0·0032 Mole pro Liter), Temperatur 40·0°.

| 2·119 g *in*-Säure (0·1667 Mole pro Liter) | | | |
|---|---|---|---|
| $x$ | $t$ | % Zersetzung | |
| | | gefunden | berechnet |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 28·3 | 8·4 | 7·8 |
| 40 | 58·9 | 17·6 | 17·8 |
| 60 | 91·1 | 27·1 | 28.4 |
| 80 | 125·0 | 37·2 | 39·5 |
| 100 | 162·0 | 48·3 | 51·6 |
| 120 | 201·8 | 60·1 | 65·3 |
| 131 | 225·5 | 67·2 | 74·3 |
| 140 | 245·9 | 73·3 | 84·0 |

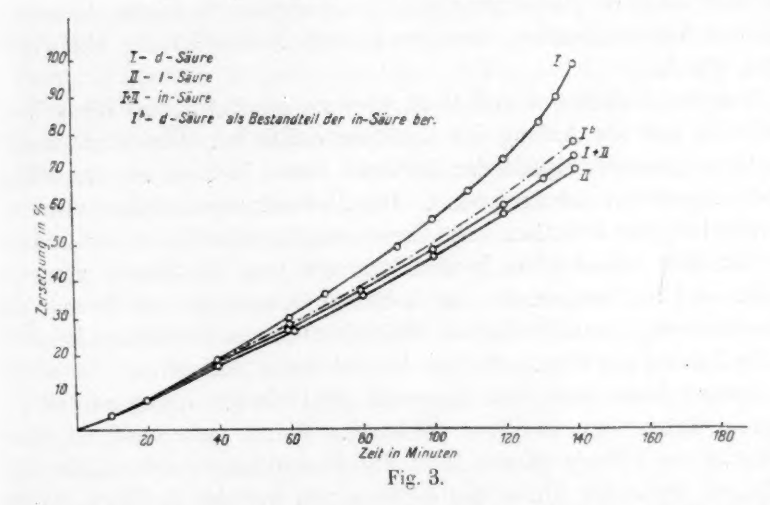



Fig. 3.

Kurven der *d*- und *l*-Säure abzulesen ist. Die Abweichungen steigen mit dem Fortschreiten der Reaktion und sind in diesem Falle bedeutend grösser, als wenn Acetophenon als Lösungsmittel verwendet wurde.

Die eveutuellen Ursachen dieser Abweichungen sollen etwas später zur Besprechung gelangen.

Die Menge von optisch aktiven Produkten musste diesmal zu einer Zeit bestimmt werden, wo ein maximaler Unterschied zwischen den noch unzersetzten *d*- und *l*-Säuremengen zu erwarten war. Dies ist nach Fig. 3 am Schluss von 140 Minuten zu erwarten. Wird die Re-

aktion in diesem Augenblick unterbrochen, so müssen von der *d*-Säure 98·2 %, von der *l*-Säure nur 69·8 % zersetzt sein.

In dem Versuche, der in der Tabelle 6 angegeben ist, wurden nach 140 Minuten 0·072 g der *l*-Säure und 0·064 g des Bromkamphers erhalten. Aus dem Verlauf der Zersetzungskurven von *d*- und *l*-Säure konnte man aber erwarten, dass die entsprechende Menge der *l*-Säure 0·293 g und die des *d*-Bromkamphers 0·246 g betragen würde.

Es sind hier also die Mengen der erhaltenen optisch aktiven Produkte viel kleiner, als es aus dem Unterschied in der Zersetzungsgeschwindigkeit der *d*- und *l*-Säure zu erwarten war.

### c) Zur Berechnung der theoretischen optischen Aktivität.

Die theoretisch zu erwartende optische Aktivität wurde aus den Zersetzungskurven der optischen Antipoden unter der Voraussetzung berechnet, dass die Zersetzung jedes Antipoden im Gemische denselben zeitlichen Verlauf besitzt, als wenn er sich in der Lösung allein zersetzen würde.

Aus den Tabellen 4 und 6 ist aber zu ersehen, dass diese Voraussetzung nur am Anfang der Reaktion erfüllt ist. Überhaupt ist die Zersetzungsgeschwindigkeit der *in*-Säure etwas kleiner, als das Mittel aus den Umsätzen der Antipoden. Die Abweichungen steigen mit dem Fortschreiten der Reaktion. Die Zersetzungskurven der *d*- und *l*-Säure verlaufen also verschieden, je nachdem, wie man die Säuren zersetzt, einzeln oder als Komponente der *in*-Säure. Demzufolge müsste man für die Berechnung der theoretischen Aktivität die Lage der Kurven kennen, die die Zersetzung der Antipoden im Gemische darstellen. In erster Annäherung kann man diese Lage mit der Hilfe der experimentell gefundenen Kurve der *in*-Säure schätzen. Wenn man annimmt, dass die Kurve der *l*-Säure (Kurve II in Fig. 3) ihre Lage im Gemische beibehält, so muss die Kurve der *d*-Säure von der der *in*-Säure (Kurve I + II in Fig. 3) in gleicher Entfernung nach oben liegen, wie die Kurve II in der Richtung nach unten. In unserem Falle wird es die Kurve Ib (Fig. 3) sein.

Aus dieser neuen Lage der Kurven ergibt sich, dass die Menge aktiver Produkte in dem Versuche der Tabelle 6 nach 140 Minuten (siehe Tabelle 5 und 6) $2 \cdot (73{\cdot}3 - 69{\cdot}8) = 7\,\%$ einer Komponente betragen muss, d. h., nur ein Viertel von den Mengen, die aus den Kurven I und II (28·4 %) berechnet werden.

Es sollten also nach 140 Minuten 0·072 g von der *l*-Säure und 0·062 g von dem *d*-Bromkampher gebildet werden. Experimentell ge-

fundene Zahlen waren: 0·072 g *l*-Säure und 0·064 g *d*-Bromkampher. Die Übereinstimmung ist also sehr befriedigend.

**d) Über die Ursachen der geringeren optischen Aktivität.**

Es seien hier zwei Ursachen, welche obige geringere optische Aktivität der erhaltenen Produkte bedingen könnten, erörtert, nämlich die Razematbildung und die nicht gleichmässige Verteilung des Katalysators zwischen den Antipoden. Es scheint jedoch, dass die Razematbildung für die gefundenen Abweichungen eine sekundäre Rolle spielt[1]), dass aber die nicht gleichmässige Verteilung des Katalysators zwischen den beiden antipodischen Säuren von Bedeutung ist.

Bei der Berechnung der theoretischen Aktivität war zuerst die sicherlich ungenaue Annahme gemacht worden, dass der Katalysator sich in der Lösung zwischen den Komponenten der *in*-Säure in der Weise verteile, dass stets die gleichen Mengen davon auf den rechtsdrehenden, wie auf den linksdrehenden Antipoden kommen. Diese Verteilung kann annähernd höchstens für den Anfang der Reaktion gelten, trifft aber sicher nicht gegen Ende der Reaktion zu, wo infolge der verschiedenen Zersetzungsgeschwindigkeit der beiden aktiven Säuren ihre Mengen verschieden sind. Das Salz der sich schneller zersetzenden Säure kann also am Ende der Reaktion in kleineren Mengen vorliegen als das der anderen Säure. Daraus kann eine langsamere Zersetzung der *in*-Säure und ein kleinerer Unterschied zwischen den Mengen der noch nicht zersetzten Isomeren folgen, als es aus der Zersetzung der *d*- und *l*-Säure einzeln zu berechnen ist. Diese nicht gleichmässige Verteilung des Katalysators wirkt also in derselben Richtung, in welcher die experimentell gefundenen Abweichungen beobachtet worden sind. Die beiden Phänomene steigen parallel und sind am Ende der Reaktion am ausgeprägtesten.

## 5. Zusammenfassung.

1. Die Kinetik der Zersetzung von Bromkamphokarbonsäure in Gegenwart von Katalysatoren (organischen Basen) wurde studiert. Es wurde festgestellt:

a) In Abwesenheit von überschüssiger Säure erfolgt die Reaktion in Gegenwart von starken und schwachen Basen streng nach dem Gesetze erster Ordnung.

b) Eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit während der Reaktion tritt nur dann auf, wenn die Säure im Überschuss zugegen ist.

[1]) Näheres bei W. Pastanogoff, loc. cit.

c) Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration der überschüssigen Säure. Mit wachsender Konzentration der überschüssigen Säure fällt die Reaktionsgeschwindigkeit ihrer absoluten Grösse nach.

2. Beim Aktivieren der *in*-Bromkamphokarbonsäure durch Katalyse kann die erhaltene optische Aktivität nur in dem Falle der theoretischen nahe kommen, wenn die Zersetzungskurve des optisch inaktiven Säuregemisches in der Mitte zwischen denjenigen der einzelnen antipodischen, optisch aktiven Säuren liegt.

3. Im Falle, wo die Zersetzungskurve der *in*-Säure tiefer als in der Mitte liege, wurde die theoretische Aktivität aus der Lage der Kurve auf Grund einiger plausiblen Annahmen berechnet. Der so berechnete Wert stimmt mit dem experimentellen gut überein.

---

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. G. Bredig, in dessen Laboratorium die vorliegende Untersuchung 1913—1914 in Karlsruhe in B. ausgeführt wurde, an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Iwanowo-Wosnessensk, 28. April 1924.

---

# Die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Dichte.

Von

**G. N. Antonoff**[1].

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 8. 24.)

In einigen neueren Veröffentlichungen[2] wurde angedeutet, dass die Oberflächenspannung durch die folgende empirische Formel ausgedrückt werden kann

$$\alpha = k \cdot \delta^4,$$

wo $\alpha$ die Oberflächenspannung, $k$ eine Konstante, $\delta = \delta_e - \delta_v$, wenn wenn $\delta_e$ die Dichte der Flüssigkeit, $\delta_v$ die ihres gesättigten Dampfes bedeutet. Diese Differenz ($\delta$ ohne Index) werde ich der Einfachheit halber in dieser Abhandlung „die Dichte" nennen; eine andere Bedeutung soll diesem Worte nicht zugeschrieben werden.

Die obenstehende Formel kann indessen in einigen Fällen nur roh gelten. Eine genaue Prüfung macht mich glauben, dass kein genaues Gesetz, welches Oberflächenspannung und Dichte verbindet, durch eine Formel mit nur e i n e r Konstanten ausgedrückt werden kann. Überdies bin ich zu dem Schlusse gekommen, dass wegen einiger Änderungen in der Struktur der Flüssigkeit, die durch keine der vorhandenen Theorien berücksichtigt werden, ein genauer Ausdruck für ein weites Temperaturgebiet nicht gefunden werden kann.

Diesen Schluss fand ich als Ergebnis der folgenden Beobachtung. Bei Aufzeichnen der Werte von $\alpha$ gegen $\delta$ für Benzol fand ich, dass

---

[1] Nach dem englischen Manuskript des Verfassers übersetzt.

[2] D. B. MacLeod, Paraday Soc. Trans. **19**, 38–41, Disk. 41–42, Juli 1923. Vgl. auch A. Ferguson, Faraday Soc. Trans. **19**, 407–412, Disk. 412–413, Nov. 1923.

die Kurve nicht glatt ist und aus mehreren verschiedenen Kurvenzügen besteht.

Die Experimentaldaten entnahm ich der wohlbekannten Mitteilung von Ramsay und Shields[1]). Diese Ergebnisse sind in Fig. 1 für das Temperaturgebiet von 90 bis 270° wiedergegeben. Man erkennt, dass die Kurve aus drei Teilen besteht. Ein Wendepunkt entspricht ungefähr $\delta = 0{\cdot}68$ und ein anderer, doch nicht ganz so deutlicher, scheint in der Gegend von etwa 0·57 vorzuliegen.

Darauf trug ich für den gleichen Stoff $\delta$ gegen die Temperatur auf, unter Verwendung der Zahlen der gleichen Abhandlung. Die Dichtemessungen, besonders bei tiefen Temperaturen, können innerhalb mehr als vier Dezimalstellen genau sein. Die Zeichnung wurde in solchem Massstabe ausgeführt, dass drei geltende Ziffern aus ihr abgelesen werden konnten. Die Kurve war nicht glatt und zeigte Wendepunkte in Korrespondenz mit denen der Fig. 1.

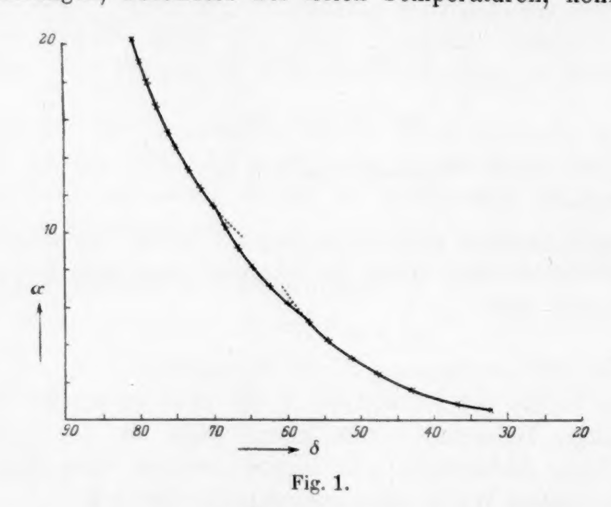



Fig. 1.

Die Beziehung zwischen Dichte und Temperatur innerhalb eines Abschnittes kann durch einen Exponentialausdruck von der Gestalt

$$A \cdot e^{\lambda \cdot \delta} = T + B \tag{1}$$

dargestellt werden, wo $A$, $\lambda$, $B$ für einen gegebenen Abschnitt konstante Grössen sind und $T$ vom kritischen Punkte an gerechnet wird.

Die folgenden Tabellen illustrieren dies. Die Zahlen für die drei Abschnitte entsprechen denen der Fig. 1. Es ist von Interesse, zu

[1]) Phil. Trans. **184**, I, 647 (1893).

bemerken, dass die Werte neuerer Versuche (Young 1910) der Ausgabe von **1923** der Landolt-Börnsteinschen Tabelle entnommen, mit den alten im ganzen gut zusammenstimmen. Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich Ramsay und Shields Zahlen (1893) die alten nennen, und wenn ich von den neuen spreche, verstehe ich die von Young (1910).

In den folgenden Tabellen gibt Kolumne 1 die Temperaturen in der Zentigradskala an, Kolumne 2 die Temperaturen vom kritischen Punkte an gerechnet, Kolumne 3 enthält die alten Experimentaldaten, Kolumne 4 die berechneten Werte, Kolumne 5 die Differenzen zwischen 3 und 4, und Kolumne 6 die neuen Zahlen.

Tabelle 1.

| $t^\circ$ | $T$ | $\delta_{exp.}$ 1893 | $\delta_{ber.}$ | $\Delta$ | $\delta_{exp.}$ 1910 |
|---|---|---|---|---|---|
| 90 | 198·5 | 0·8006 | 0·8007 | — 0·0001 | 0·8005 |
| 100 | 188·5 | 0·7881 | 0·7881 | — | 0·7880 |
| 110 | 178·5 | 0·7750 | 0·7750 | — | 0·7749 |
| 120 | 168·5 | 0·7616 | 0·7614 | + 0·0002 | 0·7615 |
| 130 | 158·5 | 0·7473 | 0·7470 | + 0·0003 | 0·7472 |
| 140 | 148·5 | 0·7322 | 0·7322 | — | 0·7322 |
| 150 | 138·5 | 0·7166 | 0·7166 | — | 0·7166 |

Die Werte von $\delta$ wurden mittels der Formel

$$\log \delta = \log [\log (T + 74{\cdot}64) - 1{\cdot}4108] - 0{\cdot}1075$$

berechnet, die mit Gleichung (1) identisch ist. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten von $\delta$ ist recht eng.

Tabelle 2.

| $t^\circ$ | $T$ | $\delta_{exp.}$ 1893 | $\delta_{ber.}$ | $\Delta$ | $\delta_{exp.}$ 1910 |
|---|---|---|---|---|---|
| 160 | 128·5 | 0·7012 | 0·7010 | + 0·0002 | 0·7012 |
| 170 | 118·5 | 0·6834 | 0·6839 | — 0·0005 | 0·6834 |
| 180 | 108·5 | 0·6657 | 0·6657 | — | 0·6657 |
| 190 | 98·5 | 0·6460 | 0·6460 | — | 0·6460 |
| 200 | 88·5 | 0·6255 | 0·6253 | + 0·0002 | 0·6250 |
| 210 | 78·5 | 0·6011 | 0·6010 | + 0·0001 | 0·6021 |
| 220 | 68·5 | 0·5753 | 0·5753 | + 0·0001 | 0·5753 |

Berechnete Zahlen nach der Formel

$$\log \delta = \log [(\log T + 21{\cdot}50) - 0{\cdot}9406] - 0{\cdot}2462.$$

Tabelle 3.

| $t^0$ | $T$ | $\delta_{exp.}$ 1893 | $\delta_{ber.}$ | $\Delta$ | $\delta_{exp.}$ 1910 |
|---|---|---|---|---|---|
| 230 | 58·5 | 0·5467 | 0·5465 | + 0·0002 | 0·5467 |
| 240 | 48·5 | 0·5137 | 0·5137 | — | 0·5137 |
| 250 | 38·5 | 0·4753 | 0·4753 | — | 0·4754 |
| 260 | 28·5 | 0·4287 | 0·4286 | + 0·0001 | 0·4294 |
| 270 | 18·5 | 0·3696 | 0·3696 | — | 0·3697 |

Für $\delta$ wurde die Formel

$$\log \delta = \log [\log (T + 14{\cdot}11) - 0{\cdot}7811] - 0{\cdot}2934$$

gebraucht.

Bei Ausdehnung dieses Gesetzes oberhalb 270° würde $\delta = 0$ bei $T = -7{\cdot}98$ werden. Statt dessen tritt aber eine scharfe Änderung ein, und der neue Kurvenzug liegt so, dass $T$ gerade beim kritischen Punkte Null wird. Doch genügen die zu Gebote stehenden Daten nicht zu genauer Berechnung der Konstanten.

Die neuen Werte für Benzol enthalten auch Zahlen für Dichten zwischen 90 und 0°. Zeichnet man eine Kurve innerhalb dieser Grenzen, so kann man zwei verschiedene Teile darin bemerken, und hier sind die Experimentalergebnisse besonders genau.

In weiterer Illustration werde ich einige Zahlen für Chlorbenzol anführen, für welches genaue Daten über ein weites Temperaturintervall vorliegen. Die alten Zahlen für Chlorbenzol reichen von 150° aufwärts. Bei 170° beginnt ein Abschnitt, der sich bis 280° erstreckt. Die Zahlen für 150 und 160° können leicht in Tabelle 4 aufgenommen werden. Mit Hilfe der über ein grösseres Temperaturgebiet reichenden neuen Zahlen kann man aber erkennen, dass sie zu einem anderen, allerdings nicht scharf ausgeprägten Teile gehören. In Tabelle 4 sieht man, dass bei 210° eine beträchtliche Diskrepanz der berechneten und der alten Zahlen besteht. Da aber die Zahlen auf jeder Seite gute Übereinstimmung zeigen, schloss ich, dass jener Unterschied auf einem Versuchsfehler beruhe. Später stiess ich auf die neuen Zahlen, welche die obige Ansicht bestätigten.

Ein anderer Abschnitt liegt zwischen 290 und 333°, auf Grund der alten Zahlen. Gemäss den neuen bestehen drei Abschnitte zwischen 150 und 0°.

Ich habe auch eine Anzahl anderer Flüssigkeiten untersucht, wie Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure, Methylalkohol, Methylacetat, Äther usw. In manchen Fällen stiess ich, mangels genügend genauer Zahlen, auf Schwierigkeiten, oder die Daten fehlten gerade da, wo sie nötig waren.

Tabelle 4.

| $t^0$ | $T$ | $\delta_{exp.}$ 1893 | $\delta_{ber.}$ | $\Delta$ | $\delta_{exp.}$ 1910 |
|---|---|---|---|---|---|
| 170 | 190 | 0·9272 | 0·9269 | + 0·0003 | 9270 |
| 180 | 180 | 0·9122 | 0·9123 | — 0·0001 | 9122 |
| 190 | 170 | 0·8967 | 0·8968 | — 0·0001 | 8966 |
| 200 | 160 | 0·8805 | 0·8806 | — 0·0001 | 8804 |
| 210 | 150 | 0·8622 | 0·8638 | — 0·0016 | 8634 |
| 220 | 140 | 0·8458 | 0·8455 | + 0·0003 | 8457 |
| 230 | 130 | 0·8263 | 0·8262 | — 0·0001 | 8264 |
| 240 | 120 | 0·8054 | 0·8056 | — 0·0002 | 8056 |
| 250 | 110 | 0·7841 | 0·7838 | + 0·0003 | 7842 |
| 260 | 100 | 0·7599 | 0·7600 | — 0·0001 | 7599 |
| 270 | 90 | 0·7341 | 0·7343 | — 0·0002 | 7342 |
| 280 | 80 | 0·7059 | 0·7060 | — 0·0001 | — |

Die Zahlen für $\delta$ sind berechnet nach der Formel

$$\log \delta = \log [\log (T + 23{\cdot}96) - 1{\cdot}0146] - 0{\cdot}1521.$$

Immer wieder kam ich zu dem Schlusse, dass die hier beschriebenen Erscheinungen von allgemeinem Charakter sind und zu den fundamentalen Charakteristika der Flüssigkeiten gehören.

Die folgende Erklärung bietet sich für die Diskontinuität der $\delta$-Kurven dar. Betrachte ich die Molekeln als elektrische Doublets, so glaube ich, dass bei der Abkühlung die Doublets mit einander verschmelzen und infolge der Verminderung ihrer kinetischen Energie neue Anordnungen bilden. Nehmen alle Molekeln eine neue Ordnung an, so kann eine Wendung in der $\delta$-Kurve erwartet werden, die den Beginn einer weiteren Änderung anzeigt, z. B.

$$A + A \rightleftarrows A_2,$$

$$A_2 + A_2 \rightleftarrows A_4,$$

oder allgemeiner

$$A + A + A \rightleftarrows A_n,$$

$$A_n + A_n + A_n \rightleftarrows A_{mn}$$

und so fort.

Ich komme also zu dem Schlusse, dass alle Flüssigkeiten in diesem Sinne assoziiert sein müssen und der Assoziationsgrad mit der Temperatur variiert. Diese Ansicht braucht der gewöhnlich angenommenen Theorie, dass alle Flüssigkeiten in „normale“ und „assoziierte“ eingeteilt werden können, nicht zu widersprechen.

Gemäss dieser Ansicht kann die Verschmelzung von zwei Doublets mit oder ohne Neuverteilung der elektrischen Ladungen erfolgen. Im ersten Falle würde die Änderung von einer grösseren Energieänderung begleitet sein und die Flüssigkeit „abnormal" erscheinen. Der zweite Fall würde dem entsprechen, was man gewöhnlich die „normale Flüssigkeit" nennt. Einige meiner Berechnungen deuteten solch Änderungen an, doch ziehe ich vor, in dieser Abhandlung nicht darauf einzugehen.

London, Juni 1924.

---

# Die Bestimmung des Wärmeinhaltes einiger kondensierter Gase[1].

Von

**A. Eucken und E. Karwat.**

(Eingegangen am 30. 7. 24.)

1. Gegenstand der Messungen waren die Molwärmen von festem und flüssigem Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Ammoniak, Chlor, Methan und Stickoxyd (von etwa 25° abs. aufwärts bis in die Nähe des Siedepunktes unter Atmosphärendruck), die Schmelzwärmen dieser Substanzen, sowie einige Umwandlungswärmen.

Zur Messung der Molwärmen und Schmelz- bzw. Umwandlungswärmen wurde das zuerst von A. Eucken ausgearbeitete[2] und von ihm selbst bereits zur Messung der thermischen Daten einiger kondensierter Gase[3] benutzte Verfahren des Vakuumkalorimeters gewählt: Das mit bekannter Substanzmenge beschickte Kalorimetergefäss wird in einem Vakuum aufgehängt; die elektrische Energiezufuhr erfolgt durch eine Konstantandrahtwickelung; die Messung der (beim Einzelversuch im allgemeinen nur etwa 1—2° betragenden) Temperaturerhöhung erfolgt durch die Bestimmung des Widerstandes einer Blei- bzw. Platindrahtwicklung.

Um chemisch reaktionsfähige Gase, wie Chlor, messen zu können, wurde statt des Stahlgefässes der Euckenschen Anordnung ein sehr dünnwandiges Glasgefäss (9 cm lang, 9 mm Durchmesser) benutzt, das an einer dünnen, weiten Kapillare im Mantelgefäss hing und im Innern zur Verbesserung des Wärmeausgleichs ein spiralig gerolltes Silberblech enthielt. Durch die Kapillare stand das Messgefäss in Verbindung

[1] Die vorliegende Arbeit stellt, soweit das darin befindliche Material sich auf die Messung des Wärmeinhaltes des Chlorwasserstoffs, Ammoniaks, Chlors und Methans bezieht, einen Auszug aus der Dr. ing.-Dissertation von E. Karwat (Breslau 1923) dar.

[2] Physik. Zeitschr. **10**, 586 (1910).

[3] Verh. d. D. Physik. Ges. **17**, 1 (1916).

mit einer Vorratsflasche (5 Liter) und einem Manometer. Temperaturmess- und Heizdraht waren aussen auf das Messgefäss aufgewickelt und wie üblich in Lack eingebettet. Die Zuleitungen, 0·1 mm starke Kupferdrähte, gingen bei derjenigen Apparatur, die für die Messungen bei der Temperatur des flüssigen $H_2$ benutzt wurde, zur Verminderung des Wärmezuflusses von aussen um einen 72 g schweren Bleiring, der unten im Mantelgefäss lag und als Puffer für die durch die Einführungsdrähte zugeleitete Wärme diente.

Die Energiezufuhr wurde unter Berücksichtigung des Spannungsabfalls in den Zuleitungsdrähten durch Messung von Stromstärke, Spannung und Zeit unter Verwendung eines geeichten Präzisionsamperemeters, eines Voltmeters und einer $^1/_{50}$ Sek.-Stoppuhr ermittelt. Die Heizdauer betrug mindestens 100 Sek.; ein Fehler der Zeitmessung von 0·1 Sek. macht daher höchstens 1 $^0/_{00}$ aus; da die Fehler der elektrischen Messinstrumente von der gleichen Grössenordnung sind, übersteigt der Fehler der Energiemessung nicht den Betrag von 0·2—0·3 $^0/_0$.

Die Widerstandsmessung des zur Temperaturmessung dienenden Drahtes geschah mittels einer Wheatstoneschen Brückenanordnung. Die Schaltung war hierbei derart, dass der Widerstand der Zuführungsdrähte unter Verwendung von drei gleichartigen Zuleitungen stets herausfiel[1]).

Als Nullinstrument diente ein Drehspulenspiegelgalvanometer der Firma Siemens & Halske von grosser Spannungsempfindlichkeit und kurzer Schwingungsdauer (3 Sek.). Die Messstromstärke wurde stets so niedrig gehalten, dass durch sie keine merkliche Erwärmung des Kalorimeters eintrat. Für die Ermittlung der Temperatur aus dem Widerstand des Bleidrahtes wurde bei tiefen Temperaturen die von Eucken und Schwers berechnete Tabelle[2]), bei höheren Temperaturen die Angaben Hennings[3]) benutzt. Der Widerstand des *Pt*-Drahtes wurde nach den Angaben von Holst[4]) umgerechnet. Da die Abweichung des Widerstandes der verwendeten Drähte von dem des „Normaldrahtes" relativ gering war, konnte die Umrechnung nach der Nernstschen $\alpha$-Regel erfolgen[5]). Als Fixpunkte der Eichung wurden in üblicher Weise gewählt: Unter Atmosphärendruck siedender Wasserstoff[6]), siedende

---

[1]) Vgl. Henning, Temperaturmessung, Braunschweig 1915, S. 95.
[2]) A. Eucken, Verh. d. Physik. Ges. XV **14**, 578 (1913); XVII **1**, 6 (1916).
[3]) Landolt-Börnsteins Tabellen, 5. Aufl., S. 1149.
[4]) Holst, Comm. Leiden, Nr. 148a, S. 4.
[5]) Der Wert der Korrektionsgrösse $\alpha$ betrug 6 bis $8 \cdot 10^{-4}$.
[6]) Kammerlingh, Onnes und Cath, Comm. Leiden, Nr. 152a.

Kohlensäure[1]) und Punkte der Dampfdruckkurve[2]) des Sauerstoffs, die mit einem Tensionsthermometer nach Stock[3]) ermittelt wurden.

Da der in Lack eingebettete Draht nicht bei höherer Temperatur gealtert werden konnte, zeigte er die auch sonst beobachtete langsame zeitliche Veränderlichkeit seines Nullgradwiderstandes, so dass letzterer vor und nach jeder Messungsreihe bestimmt werden musste.

2. Die systematischen Fehler der Temperaturmessung sind entsprechend der ganzen Anlage der Versuche etwa von der gleichen Grösse wie bei Eucken; in den von den Eichpunkten entfernten Gebieten (bei 50° abs.) ist mit einer Fehlergrösse von etwa 1% zu rechnen. (Sowohl hinsichtlich des Absolutwertes der Temperatur, als auch hinsichtlich des Temperaturkoeffizienten.) In grösserer Nähe bei den Eichpunkten dürfte namentlich der Fehler des Absolutwertes der Temperatur erheblich kleiner sein. Bei der Messung einiger Schmelzpunkte liessen sich die gefundenen Temperaturwerte mit Literaturangaben vergleichen; soweit die letzteren Angaben Anspruch auf Genauigkeit erheben können, stimmen sie innerhalb der erwarteten Fehlergrenze mit den unsrigen überein.

Als Kältebäder wurden flüssiger Wasserstoff, flüssige Luft und bis auf 140° abs. gekühlter Petroläther benutzt. Innerhalb eines gewissen Temperaturgebietes oberhalb der Kältebäder konnten bei langsamer Erwärmung der Apparatur gleichfalls noch Messungen ausgeführt werden, indem man nur relativ wenig Badflüssigkeit verwendete; indessen fielen dieselben bei grösserer Entfernung von der Badtemperatur, namentlich in dem Gebiet zwischen 115 und 140, etwas weniger genau aus, da das Kalorimetergefäss sich dann in einem starken Temperaturgefälle befand. Für die Messungen bei den tiefsten Temperaturen wurde der Apparat direkt in den Nernstschen Wasserstoffverflüssiger eingebaut, eine Anordnung, derer sich auch Nernst[4]) anfänglich bedient hatte. Da ein Kompressor nicht zur Verfügung stand, wurde die Wasserstoffverflüssigung mit Bombenwasserstoff ausgeführt. Verstopfungen des Gegenstromapparates und der Ventile liessen sich in der Regel nicht vermeiden, da es nicht gelang, genügend reinen Wasserstoff zu beschaffen. Zwischen Bombe und Verflüssiger wurde ein starkwandiges, mit flüssiger Luft gekühltes Eisengefäss eingeschaltet, um wenigstens Wasser und Kohlenwasserstoffe zur Abscheidung zu bringen. Die

[1]) Henning, Zeitschr. f. Physik **4** (1921).
[2]) Cath, Comm. Leiden Nr. 152d.
[3]) Ber. **39**, 2066 (1906).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 735 (1911).

Ventile wurden mit einer Wickelung zur elektrischen Heizung versehen, um die sich bildende feste Luft hin und wieder zu entfernen.

Nachdem in das Messgefäss das zu untersuchende Gas einkondensiert war, blieb während des Zusammenbaues des Verflüssigers dessen innerstes Dewar-Gefäss zunächst mit flüssiger Luft gefüllt, die dann vor Beginn des Wasserstoffverflüssigens mit einer Steigleitung durch das zentrale Neusilberrohr herausgedrückt wurde.

In der Regel konnte eine ganze Anzahl von Einzelmessungen hintereinander angestellt werden, indem die Nachperiode des einen Versuchs gleichzeitig als Vorperiode für den nächsten benutzt wurde. Bei genügend gutem Vakuum waren die Temperaturgänge (infolge Wärmeeinstrahlung von oben) ziemlich stark ansteigend, aber sehr regelmässig. Die Extrapolation der Gänge brachte im Durchschnitt eine Temperaturkorrektion von 2—5 %. Nach einer Reihe von Versuchen, wenn die Temperatur des Gefässes 10—20° oberhalb der Badtemperatur lag, kehrte der Temperaturgang seine Richtung allmählich um; es wurde dann in der Regel gewartet, bis nach Verdampfung einer gewissen Menge Badflüssigkeit sich wieder ein ansteigender Temperaturgang einstellte. In Gebieten, in denen die Messungen etwas unsicherer waren, namentlich zwischen 115—140°, wurde nach Möglichkeit über ein grösseres Intervall die mittlere spezifische Wärme gemessen. Bei Temperaturen oberhalb 150° war der Einfluss der Strahlung bereits so beträchtlich (auch liess sich hier das Vakuum meist nicht so gut herstellen wie bei tieferen Temperaturen), dass es hier zweckmässig war, die Temperatur des Petrolätherbades allmählich mit der des Gefässes ansteigen zu lassen.

Da die Wärmekapazität des Leergefässes durchschnittlich nicht mehr als ein Drittel der gesamten Wärmekapazität[1]) ausmacht, wird hierdurch der Gesamtfehler der Molwärmen um 0·3—0·6 % vermehrt.

3. Die Darstellung und Reinigung der Substanzen geschah grossenteils nach den von Stock[2]) für die Füllung von Dampfdruckthermometern empfohlenen Methoden:

Methan wurde durch Zutropfenlassen von Wasser zu reinem Aluminiumkarbid (Schuchardt, Görlitz) bei etwa 60° entwickelt, mit verdünnter Schwefelsäure, verdünnter und konzentrierter Natronlauge gewaschen und mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Die gesamte Entwicklungsapparatur wurde zunächst evakuiert und mehreremale mit dem sich bildenden Gase ausgespült. Zur Reinigung des Rohgases wurde zunächst $^1/_5$ des vorhandenen abgepumpt, der Rest dann einer Desillation zwischen frischer und ab-

[1]) Die Wärmekapazität des Leergefässes wurde wiederholt nachgeprüft. Der mittlere Fehler derselben beträgt 1—2 %.

[2]) Chem. Ber. **53**, 1119 (1921).

gestandener flüssiger Luft unterworfen. Das letzte Fünftel wurde wieder nicht mehr benutzt. Die Tension des gereinigten Gases in flüssiger Luft betrug etwa 2·8 cm. Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Wägung ergab im Mittel 16·03.

Chlorwasserstoff wurde aus rückstandsfrei sublimierendem Ammoniumchlorid und konzentrierter Schwefelsäure entwickelt, mit Phosphorpentoxyd getrocknet und zwischen — 100° C. und flüssiger Luft umdestilliert, bei deren Temperatur vollständige Kondensation eintrat.

Bromwasserstoff und Jodwasserstoff wurden aus wässeriger Lösung (Kahlbaum) mit Phosphorpentoxyd entwickelt, über roten Phosphor geleitet und mehrfach umdestilliert. Beide gaben rein weisse Kristalle. Jodwasserstoff wurde zur Vermeidung der Zersetzung nur ganz kurze Zeit in der Vorratsflasche gehalten, dann sofort in das Messgefäss kondensiert.

Stickoxyd wurde durch Einwirkung von Natriumnitritlösung auf saure Ferrosulfatlösung gewonnen, mit konzentrierter Kalilauge und Schwefelsäure von höheren Stickoxyden befreit, mit einem Bad von — 145° C. vorgekühlt und umdestilliert.

Ammoniak und Chlor wurden aus Bomben entnommen, in der üblichen Weise gereinigt und zwischen — 40 und — 80° C. umdestilliert.

Bei der Mengenermittelung durch Ablesung von Druck und Temperatur wurden den Abweichungen vom idealen Gasgesetz unter Verwendung der in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen, 5. Auflage, S. 269 befindlichen Angaben Rechnung getragen. Die Mengenbestimmung ist auf 0·2—0·4 % genau anzusehen.

4. Die für die Molwärmen erhaltenen Messungsergebnisse sind in den folgenden Tabellen 1—7[1]) wiedergegeben. Den beobachteten $C_p$-Werten sind graphisch ausgeglichene Werte gegenübergestellt, die unter Verwendung sämtlicher brauchbarer Messungen durch eine im grossen Massstabe gezeichnete Kurvendarstellung gewonnen wurden. Man erkennt, dass die zufälligen Fehler der Einzelmessungen, beurteilt nach ihren Abweichungen von den graphischen Werten selten 2 % übersteigen, in der Regel erheblich geringer sind. Abgesehen von den Messungen bei den tiefsten Temperaturen treten Streuungen der Einzelwerte von mehr als 1 % vorwiegend bei den Messungen im Flüssigkeitsgebiet auf. Hierzu trugen gleichzeitig die hohe Temperatur, welche die Versuchsbedingungen (Wärmeisolation) verschlechtert, die Möglichkeit der Verdampfung in die Zuleitungskapillaren und die gegenüber dem kristallisierten Zustand schlechtere Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit[2]) bei.

[1]) Die Tabellen enthalten bei den Substanzen $HCl$, $HBr$, $NH_3$, $CH_4$, $Cl_2$ nur einen Teil der gemessenen Werte. Sämtliche Messungsergebnisse finden sich in der Dissertation von E. Karwat angeführt.

[2]) Mit Rücksicht darauf, dass für die Berechnung der chemischen Konstanten der Wert der spezifischen Wärme der Flüssigkeit nur wenig ins Gewicht fällt, wurde auf eine Steigerung der Messgenauigkeit in diesem Gebiet, die sich durch eine Abänderung der Apparatur zweifellos hätte erreichen lassen, verzichtet.

## Tabelle 1.
## Molwärme des Chlorwasserstoffs.

Versuchsreihe I 0·1676 Mole Versuchsreihe IV 0·1712 Mole
„ II 0·1688 „ „ V 0·1731 „
„ III 0·1746 „ „ VI 0·1502 „
Versuchsreihe VII 0·1535 Mole.

| Versuchsreihe | $T$ | $C_p$ beob. | $C_p$ graph. | $\Theta_M$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 22·50 | 1·74 | 1·77 | 129 |
| I | 24·95 | 2·13 | 2·13 | 127 |
| I | 27·15 | 2·65 | 2·47 | 121 |
| I | 29·45 | 2·77 | 2·77 | 126 |
| I | 33·0 | $3{\cdot}16_5$ | 3·18 | 126 |
| I | 35·9 | 3·51 | 3·51 | 123·5 |
| I | 37·50 | 3·71 | 3·71 | 121 |
| I | 40·10 | 4·05 | 4·04 | — |
| I | 44·75 | 4·54 | 4·47 | — |
| I | 50·10 | 4·93 | 4·94 | — |
| I | 56·10 | 5·31 | 5·29 | — |
| I | 60·10 | 5·57 | 5·57 | — |
| I | 67·80 | 6·06 | 6·10 | — |
| I | 70·10 | 6·33 | 6·29 | — |
| III | 82·10 | 7·07 | 7·06 | — |
| III | 86·27 | 7·34 | 7·34 | — |
| II | 90·24 | 7·53 | 7·64 | — |
| III | 94·55 | 8·00 | 7·97 | — |
| II | 96·90 | 8·15 | 8·15 | — |

| Versuchsreihe | $T$ | $C_p$ beob. | $C_p$ graph. |
|---|---|---|---|
| Umwandlungspunkt bei 98·75° | | | |
| II | 101·05 | 9·53 | 9·53 |
| II | 104·55 | 9·74 | 9·70 |
| II | 107·80 | 9·80 | 9·86 |
| II | 111·0 | 9·94 | 10·00 |
| IV | 132·45 | 10.98 | 11·00 |
| V | 136·5 | 11·30 | 11·21 |
| IV | 142·5 | 11·50 | 11·49 |
| V | 146·7 | 11·82 | 11·71 |
| IV | 153·4 | 11·90 | 12·00 |
| IV | 156·5 | 12·12 | 12·14 |
| Schmelzpunkt bei 159° | | | |
| VII | 164·3 | 14·80 | 14·83 |
| VII | 168·9 | 14·97 | 14·93 |
| VII | 171·4 | 14·88 | 14·97 |
| VII | 174·1 | 15·03 | 15·03 |
| VI | 178·8 | 15·07 | 14·13 |
| VI | 181·1 | 15·10 | 15·17 |
| VII | 181·2 | 15·25 | 15·27 |
| VI | 187·8 | 15·25 | 15·30 |
| VII | 188·2 | 15·25 | 15·31 |

Zu dem zufälligen etwa $^1/_2$% betragenden Fehler der ausgeglichenen Werte kommt nun noch der systematische Fehler der Messungen, der nach den obigen Angaben insgesamt $1^1/_2$% kaum übersteigt. Der „maximale Gesamtfehler“ [1]) der Messungen der Molwärmen ist daher im Gebiet des festen Zustandes auf 2%, im Flüssigkeitsgebiete auf 3%, der mittlere Fehler auf die Hälfte dieser Beträge zu schätzen [2]).

[1]) Unter „maximalem Gesamtfehler“ sei das Doppelte des mittleren Fehlers verstanden. Die Wahrscheinlichkeit, dass der wahre Wert innerhalb der angegebenen Grenzen liegt, beträgt bekanntlich beim mittleren Fehler etwa 0·68, beim Gesamtfehler 0·95.

[2]) Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit Literaturwerten war nur in wenigen Fällen möglich. Während der Wert Dewars für festes Ammoniak [Proc. Roy. Soc. **76**, 325 (1905)] (mittlere Molwärme zwischen 85 und 170° abs. = 8·5 cal.) gut, der Wert Estreichers und Staniewskis (Die Kalorimetrie bei tiefen Temperaturen. Sammlung chem. u. chem. techn. Vorträge, vgl. auch Landolt-Börnsteins Tabellen V. Aufl., II. 1467) für flüssiges Chlor einigermassen mit den eigenen Messungen übereinstimmte, konnte beim festen Chlor weder der Dewarsche Wert zwischen 20 und 77° [Proc. Roy. Soc. **89**, 158 (1913)] noch der Wert von Estreicher und Staniewski zwischen 81

Tabelle 2.

Molwärme des Bromwasserstoffs.

Versuchsreihe I 0·1472 Mole Versuchsreihe III 0·1404 Mole
" II 0·1402 " " IV 0·1408 "

| Versuchs-reihe | $T$ | $C_p$ beob. | $C_p$ graph. | $\Theta_M$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 21·25 | 2·97 | 2·97 | 86 |
| I | 22·60 | 3·10 | 3·20 | 88 |
| I | 23·30 | 3·34 | 3·32 | 84·5 |
| I | 23·50 | 3·37 | 3·36 | 84·5 |
| I | 24·45 | 3·53 | 3·50 | 83·5 |
| I | 27·70 | 3·86 | 3·90 | 85·5 |
| I | 28·71 | 4·00 | 4·02 | 84·5 |
| I | 29·90 | 4·15 | 4·14 | 83 |
| I | 30·81 | 4·43 | 4·38 | (77) |
| I | 35·65 | 4·92 | 4·94 | — |
| I | 38·65 | 5·27 | 5·26 | — |
| I | 42·95 | 5·67 | 5·67 | — |
| I | 44·70 | 5·87 | 5·84 | — |
| I | 50·55 | 6·29 | 6·29 | — |
| I | 55·70 | 6·60 | 6·65 | — |
| I | 61·70 | 7·09 | 7·07 | — |
| I | 67·60 | 7·57 | 7·57 | — |
| II | 69·10 | 8·03 | 7·85 | — |
| II | 73·50 | 8·88 | 8·88 | — |
| II | 75·20 | 9·20 | 9·35 | — |

| Versuchs-reihe | $T$ | $C_p$ beob. | $C_p$ graph. |
|---|---|---|---|
| I | 81·15 | 10·87 | 11·0 |
| II | 83·70 | 12·03 | 12·0 |
| Umwandlungspunkt bei etwa 90° | | | |
| II | 93·30 | 10·20 | 10·25 |
| II | 96·82 | 10·68 | 10·60 |
| II | 101·9 | 11·19 | 11·15 |
| IV | 104·4 | 11·48 | 11·45 |
| IV | 108·5 | 12·09 | 12·05 |
| II | 109·15 | 12·15 | 12·15 |
| IV | 111·7 | 12·55 | 12·55 |
| Umwandlungspunkt bei 118° | | | |
| I | 119·8 | 11·37 | 11·40 |
| IV | 125·9 | 11·50 | 11·40 |
| I | 127·6 | 11·44 | 11·40 |
| III | 136·8 | 11·40 | 11·40 |
| III | 145·2 | 11·44 | 11·45 |
| III | 170·35 | 12·51 | 12·53 |
| III | 181·2 | 13·69 | 13·70 |
| III | 182·65 | 13·95 | 13·95 |
| Schmelzpunkt bei 187·0° | | | |
| III | 190·7 | 14·38 | 14·50 |
| III | 193·4 | 14·61 | 14·50 |
| III | 195·4 | 14·60 | 14·50 |
| III | 198·3 | 14·46 | 14·50 |

Auffallend ist bei den Halogenwasserstoffen das Vorhandensein von Umwandlungspunkten[1]), die mit beträchtlichen Wärmetönungen und in der Regel mit Sprüngen der Molwärme verknüpft sind.

5. Die Schmelz- und Umwandlungswärmen liessen sich mit der verwandten Apparatur ohne weiteres bestimmen, indem man von

und 165° bestätigt werden. Für flüssiges Ammoniak liegen neuere Bestimmungen von Osborn und van Dusen [Bull. Bur. Stand. **14**, 397 (1918)] vor. Da dieselben sich nur bis — 40° C. erstrecken, ist zum Vergleich eine Extrapolation erforderlich, die insofern mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, als die Molwärme des $NH_3$ etwa 25° oberhalb des Schmelzpunktes ein Minimum zu durchlaufen scheint. Während der von uns bei der höchsten Temperatur gemessene Einzelwert ziemlich genau in die Verlängerung der Osborne-van Dusenschen Messungsreihe hineinfällt, verläuft die aus unseren sämtlichen Messungen hervorgehende Kurve etwas (etwa um 1%) höher.

[1]) Das Vorhandensein zweier $HCl$-Modifikationen ist inzwischen auch röntgenographisch von Simon und Simson [Zeitschr. f. Physik **21**, 168 (1924)] beobachtet worden.

### Tabelle 3.
### Molwärme des Jodwasserstoffs[1]).

0·0978 Mole.

| $T$ | $C_p$ beob. | $C_p$ graph. |
|---|---|---|
| 58·8 | 9·10 | 9·00 |
| 62·7 | 10·55 | 10·75 |
| 65·5 | 11·75 | 12·20 |
| 67·6 | 13·30 | 13·55 |
| 68—73·3 | 14·55[2]) | — |
| 76·0—86·0 | 10·30 | 10·15 |
| 82·5 | 10·15 | 10·20 |
| 84·8 | 10·16 | 10·28 |
| 86·4 | 9·92 | 10·34 |
| 87·8 | 10·44 | 10·38 |
| 89·8 | 10·13 | 10·44 |
| 101·2 | 10·57 | 10·80 |
| 103·8 | 10·93 | 10·89 |
| 110—122 | 13·62 | (11·30) |

| $T$ | $C_p$ beob. | $C_p$ graph. |
|---|---|---|
| Umwandlung bei etwa 124° | | |
| 138—147·6 | 11·45 | 11·48 |
| 155·3 | 11.25 | 11·34 |
| 157·6—173·9 | 11.60 | 11·27 |
| 174·0 | 11·28 | 11·20 |
| 180·6 | 10·84 | 11·17 |
| 185·8 | 11·25 | 11·21 |
| 210·0 | 11·45 | 11·45 |
| Schmelzpunkt bei 220° | | |
| 224·0 | 16·45 | 16·40 |
| 233·0 | 16·05 | 16·40 |
| 238·0 | 16·68 | 16·40 |

### Tabelle 4.
### Molwärme des Stickoxyds.

Angewandt: 0·1853 Mole.

| $T$ | $C_p$ beob. | $C_p$ graph. | $\Theta_M$ |
|---|---|---|---|
| 22·40 | 2·04 | 2·04 | 117 |
| 23·80 | 2·31 | 2·25 | 115 |
| 24·45 | 2·32 | 2·34 | 118 |
| 25·60 | 2·44 | 2·50 | 119 |
| 27·85 | 2·75 | 2·80 | 117 |
| 29·60 | 2·94 | 3·00 | 120 |
| 30·65 | 3·18 | 3·16 | 116 |
| 30·80 | 3·19 | 3·18 | 117 |
| 32·35 | 3·41 | 3·35 | 115 |
| 33·70 | 3·48 | 3·48 | 117 |
| 77·90 | 7·17 | 7·18 | — |
| 78·10 | 7·32 | 7·36 | — |
| 82·45 | 7·71 | 7·69 | — |
| 84·35 | 7·88 | 7·84 | — |
| 86·35 | 8·00 | 8·00 | — |
| 96·00 | 8·49 | 8·55 | — |
| 102·3 | 8·70 | 8·76 | — |
| 103·75 | 8·86 | 8·91 | — |
| 104·3 | 8·95 | 8·94 | — |
| Schmelzpunkt bei 110° | | | |
| 115·4 | 17·00 | 17·35 | — |
| 116·1 | 17·35 | 17·35 | — |
| 117·0 | 17·5 | 17·36 | — |

[1]) Bei den Messungen des Wärmeinhalts des *HJ* unterstützte uns freundlichst Herr K. von Lüde.

[2]) Umwandlung bei etwa 72°.

Versuchsreihe I 0·1050 Mole. Versuchsreihe IV 0·1156 Mole.
" II 0·1225 " " V 0·1242 "
" III 0·1250 " " VI 0·1141 "
Versuchsreihe VII 0·1146 Mole.

| Versuchs-reihe | $T$ | $C_p$ beob. | $C_p$ graph. | Versuchs-reihe | $T$ | $C_p$ beob. | $C_p$ graph. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 21·90 | 2·31 | 2·32 | III | 103·15 | 10·41 | 10·48 |
| I | 22·8 | 2·65 | 2·55 | III | 110·0 | 10·69 | 10·75 |
| I | 23·50 | 2·87 | 2·82 | V | 123·1 | 11·31 | 11·32 |
| I | 25·10 | 3·02 | 3·06 | V | 132·6 | 11·91 | 10·84 |
| I | 26·60 | 3·42 | 3·41 | IV | 143·2 | 12·46 | 12·43 |
| I | 28·00 | 3·94 | 3·85 | V | 144·7 | 12·50 | 12·51 |
| I | 31·70 | 4·52 | 4·52 | VII | 150·5 | 12·74 | 12·85 |
| I | 35·55 | 5·41 | 5·35 | VI | 153·8 | 13·13 | 13·03 |
| I | 38·85 | 6·06 | 6·00 | VII | 154·1 | 13·00 | 13·05 |
| I | 41·70 | 6·53 | 6·52 | IV | 155·2 | 13·80 [1] | 13·12 |
| I | 46·10 | 7·15 | 7·15 | VII | 157·2 | 13·11 | 13·20 |
| I | 48·60 | 7·36 | 7·45 | V | 158·2 | 14·75 [1] | 13·25 |
| I | 52·10 | 7·82 | 7·85 | V | 159·8 | 13·35 | 13·38 |
| I | 76·30 | 9·33 | 9·40 | | | | |
| I | 82·45 | 9·85 | 9·65 | Schmelzpunkt bei 170·8°. | | | |
| III | 86·10 | 9·80 | 9·80 | | | | |
| II | 90·30 | 9·94 | 9·95 | VII | 187·7 | 16·29 | 16·25 |
| III | 95·10 | 10·20 | 10·15 | VI | 191·1 | 16·16 | 16·25 |
| IV | 95·70 | 10·21 | 10·19 | VII | 193·6 | 16·26 | 16·25 |
| III | 97·90 | 10·77 [1] | 10·25 | VI | 193·8 | 16·56 | 16·25 |
| IV | 98·90 | 10·97 | 10·30 | VII | 196·4 | 16·00 | 16·25 |
| II | 100·80 | 10·37 | 10·32 | VI | 197·0 | 16·14 | 16·25 |

Tabelle 6. Molwärme des Ammoniaks.

Versuchsreihe I 0·2147 Mole. Versuchsreihe IV 0·2078 Mole.
" II 0·2170 " " V 0·1947 "
" III 0·2225 " " VI 0·2118 "
Versuchsreihe VII 0·1885 Mole.

| Versuchs-reihe | $T$ | $C_p$ beob. | $C_p$ graph. | $\Theta_M$ | Versuchs-reihe | $T$ | $C_p$ beob. | $C_p$ graph. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 24·95 | 0·680 | 0·69 | 219 | II | 117·3 | 7·61 | 7·68 |
| I | 27·85 | 0·889 | 0·88 | 216 | II | 134·2 | 8·81 | 7·76 |
| I | 28·55 | 0·902 | 0·93 | 220 | IV | 147·3 | 9·64 | 9·55 |
| I | 30·60 | 1·120 | 1·105 | 216 | III | 148·2 | 9·58 | 9·60 |
| I | 33·30 | 1·345 | 1·34 | 217 | III | 150·7 | 9·73 | 9·75 |
| I | 34·40 | 1·443 | 1·44 | 216 | III | 166·6 | 10·61 | 10·62 |
| I | 36·80 | 1·705 | 1·69 | (213) | IV | 170·0 | 10·90 | 10·82 |
| I | 40·85 | 2·04 | 2·09 | (213) | VI | 174·4 | 11·05 | 11·06 |
| I | 44·55 | 2·475 | $2{\cdot}46_5$ | (202) | VI | 176·6 | 11·21 | 11·16 |
| I | 47·65 | 2·80 | $2{\cdot}79_5$ | — | IV | 184·2 | 11·73 | 11·60 |
| I | 50·15 | 3·06 | $3{\cdot}04_5$ | — | V | 186·6 | 11·51 | 11·74 |
| II | 83·05 | 5·45 | 5·46 | — | V | 188·4 | 11·80 | 11·84 |
| III | 85·00 | 5·595 | 5·58 | — | Schmelzpunkt bei 195·5°. | | | |
| IV | 86·70 | 5·71 | 5·70 | — | | | | |
| II | 89·8 | 5·92 | 5·91 | — | VII | 199·5 | 18·30 | 18·38 |
| IV | 91·4 | 6·06 | 6·02 | — | VII | 199·9 | 18·37 | 18·37 |
| II | 94·25 | 6·18 | 6·20 | — | VII | 200·8 | 18·40 | 18·35 |
| IV | 96·50 | 6·36 | 6·35 | — | VII | 202·1 | 18·30 | 18·32 |
| IV | 98·15 | 6·50 | 6·46 | — | VII | 206·0 | 18·40 | 18·27 |
| II | 104·45 | 6·89 | 6·87 | — | VII | 214·9 | 18·40 | 18·18 |
| IV | 114·9 | 7·49 | 7·55 | — | VII | 221·1 | 17·96 | 18·15 |

[1]) Durch die Umwandlungs- bzw. Schmelzwärme einer geringen Menge von Chlorwasserstoff erhöht.

Tabelle 7. Molwärme des Methans.

Versuchsreihe I 0·1283 Mole. Versuchsreihe III 0·1458 Mole.
„ II 0·1316 „ „ IV 0·1284 „

| Versuchsreihe | $T$ | $C_p$ beob. | $C_p$ graph. | Versuchsreihe | $T$ | $C_p$ beob. | $C_p$ graph. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 28·65 | 5·27 | 5·27 | II | 81·75 | 9·92 | 9·88 |
| I | 31·05 | 5·76 | 5·74 | III | 83·90 | 9·96 | 10·04 |
| I | 33·25 | 6·05 | 6·06 | II | 87·00 | 10·33 | 10·30 |
| I | 36·40 | 6·49 | 6·44 | II | 87·75 | 10·41 | 10·35 |
| I | 41·00 | 7·00 | 6·85 | | | | |
| I | 45·25 | 7·18 | 7·25 | Schmelzpunkt bei 90·5°. | | | |
| I | 49·53 | 7·74 | 7·64 | | | | |
| I | 55·00 | 8·20 | 8.07 | II | 96·25 | 13·65 | 13·65 |
| I | 55·25 | 7·96 | 8·09 | IV | 97·3 | 13·52 | 13·55 |
| I | 57·50 | 8·22 | 8·28 | IV | 99·2 | 13·46 | 13·50 |
| III | 67·30 | 8·86 | 8·95 | IV | 103·2 | 13·43 | 13·50 |
| III | 69·0 | 9·06 | 9·04 | II | 103·9 | 13·43 | 13·51 |
| III | 74·7 | 9·49 | 9·44 | IV | 107·2 | 13·49 | 13·52 |
| IV | 78·25 | 9·64 | 9·69 | II | 108·7 | 13·59 | 13·54 |

einer Temperatur dicht unterhalb des betreffenden Punktes ausgehend bis in das Gebiet der Flüssigkeiten bzw. der bei höherer Temperatur beständigen Modifikation durchheizte. Dabei wurde in mehreren Messungen Energiedichte und Heizzeit variiert, um nach Möglichkeit eventuell vorhandene systematische Fehler zu erkennen. Um von der zugeführten Energiemenge und der beobachteten Temperaturerhöhung zu den Schmelz- bzw. Umwandlungswärmen zu gelangen, musste die für die normale Erwärmung erforderliche Energie in Abzug gebracht werden, wozu es einer Extrapolation der bei etwas tieferer und höherer Temperatur gemessenen Molwärmen bedurfte. In den meisten Fällen war diese Extrapolation ohne weiteres möglich. Eine gewisse Schwierigkeit lag nur bei dem tieferen Umwandlungspunkt des Bromwasserstoffs und Jodwasserstoffs vor, indem die Molwärme hier einen sehr starken, bereits etwa 15° unterhalb des Umwandlungspunktes beginnenden Anstieg der Molwärmen zeigt. Die Molwärmen erreichen hier dicht unterhalb des Umwandlungspunktes recht beträchtliche Werte; ein diskontinuierlicher Einsatz der Umwandlung ist überhaupt nicht zu erkennen, sondern es scheint, als ob sich die Umwandlung über ein grösseres Temperaturintervall erstreckte[1]). Die gleiche interessante (mit dem Gibbsschen Phasengesetz nicht ohne weiteres vereinbare) Erscheinung wurde bereits von Simon[2]) am $NH_4Cl$ beobachtet und dort

[1]) Auch bei Chlor und Ammoniak macht sich dieselbe Erscheinung geltend, indem 11° bzw. 7° unterhalb der Schmelzpunkte das starke Ansteigen beginnt. (Näheres Zahlenmaterial gibt die eingangs erwähnte Dissertation.)

[2]) Ann. d. Physik (4) **68**, 241 (1922).

eingehend diskutiert. Der gesamte Wärmeeffekt der Umwandlung wird hier offenbar durch den Überschuss des gemessenen Wärmeinhaltes über den als „normal“ anzunehmenden Wärmeinhalt dargestellt. Für die thermodynamische Berechnung spielt selbstverständlich die mit einer gewissen Willkür behaftete Festsetzung eines „normalen“ Verlaufs der Molwärmen keine Rolle, da es hier nur auf den gemessenen Wärmeinhalt ankommt.

Die numerischen Ergebnisse der Messungen der Schmelz- und Umwandlungswärmen sind in Tabelle 8 enthalten; die erreichte Genauigkeit ist im allgemeinen, wie aus den gegenseitigen Abweichungen der Einzelmessungen hervorgeht, etwa die gleiche, wie bei den Molwärmen, d. h. der Gesamtfehler des Mittelwertes beträgt etwa 2 %, nur bei einzelnen Umwandlungen, die der Temperatur nicht momentan folgten (*HBr* bei 118°, *HJ* bei 124°), ist der Fehler grösser.

Es ist bemerkenswert, dass die Summe der Umwandlungswärmen sämtlicher drei untersuchter Halogenwasserstoffe von einander nicht allzu sehr verschieden ist, und dass der Schwerpunkt der Umwandlung nahezu bei der gleichen Temperatur liegt. Falls also, wie es wahrscheinlich sind, die drei Halogenwasserstoffe sich bei tiefer und hoher Temperatur im gleichen kristallographischen Zustand befinden, findet der Übergang beim *HCl* in nur einer, beim *HBr* in zwei dicht aufeinanderfolgenden, beim *HJ* in zwei weiter auseinanderliegenden Stufen statt.

6. Eine unmittelbare Darstellung der erhaltenen Ergebnisse für den Temperaturverlauf der Molwärmen bei konstantem Druck ist bei höheren Temperaturen durch eine theoretisch zu begründende Formel nicht ohne weiteres möglich, insbesondere, weil die theoretischen Berechnungen zunächst zu Gleichungen für die Molwärmen bei konstantem Volumen führen und für eine Reduktion von $C_p$ auf $C_v$, die gerade bei kondensierten Gasen bei hohen Temperaturen ziemlich beträchtlich sein dürfte, die nötigen Daten fehlen[1]).

Erheblich günstiger liegen indessen die Verhältnisse bei tiefen Temperaturen; einerseits kann man hier den Unterschied zwischen $C_p$ und $C_v$ vernachlässigen, andererseits darf man vielleicht von vorn-

[1]) Auffallend, und mit den bisherigen kinetischen Vorstellungen nicht ohne weiteres erklärbar, ist die annähernde Konstanz von $C_p$ oberhalb des zweiten Umwandlungspunktes beim *HBr* und *HJ* bei etwa 11·7 cal./Mol, bei einem Werte also, der namentlich unter Berücksichtigung der Differenz $C_p - C_v$ noch merklich unterhalb des Dulong-Petit schen Wertes liegt. Merkwürdigerweise zeigt Sauerstoff genau das gleiche Verhalten.

Tabelle 8. Schmelz- und Umwandlungswärmen.

| Substanz | Molzahl | Temperatur-intervall | Insgesamt zugeführte Wärme-menge $Q$ | „Normale" Zunahme d. Wärme-inhalts (Leergefäss +Substanz) | Umwandlungs- bzw. Schmelzwärme (cal.) Einzel-werte | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ***HCl*** Umwandlung bei 98·75° | 0·1746 | 97·08–105·02 | 68·25 | 17·85 | 290·0 | 293·8 |
| | 0·1731 | 96·84–102·90 | 63·76 | 13·50 | 291·7 | |
| | 0·1731 | 96·31–103·00 | 65·20 | 14·07 | 293·2 | |
| | 0·1661 | 96·70–103·87 | 65·15 | 15·45 | 299·2 | |
| Schmelzwärme | 0·1661 | 157·2–164·3 | 103·80 | 20·0 | 504·5 | 504·5 |
| | 0·1661 | 157·2–161·1 | 95·45 | 12·25 | 506·5 | |
| | 0·1731 | 155·0–161·1 | 106·70 | 19·20 | 505·5 | |
| | 0·1695 | 156·3–162·3 | 106·40 | 20·80 | 504·5 | |
| | 0·1502 | 154·1–162·7 | 100·15 | 24·80 | 502·5 | |
| ***HBr*** Umwandlung bei 90° | 0·1404 | 78·1– 98·7 | 57·8 | 42·0 | 113 | 113 |
| Umwandlung bei 118° | 0·1404 | 110 –127·5 | 66·8 | 42·7 | 171·8 | 165·3 |
| | 0·1404 | 113·3–123·7 | 44·2 | 25·5 | 133·2[1]) | |
| Schmelzwärme | 0·1408 | 184·3–189·2 | 102·0 | 15·5 | 616 | 620 |
| | 0·1472 | 184·0–187·2 | 101·0 | 9·3 | 623 | |
| ***HJ*** Umwandlung bei 72° | 0·0978 | graphisch aus d. gesamten Temperaturaufstieg der Molwärmen zwischen 60° u. 73·3° ermittelt | | | | 70·5 |
| Umwandlung bei 124° | 0·0978 | 110 –139·5 | 71·55 | 59·25 | 125·8 | 125·8 |
| Schmelzwärme | 0·0978 | 219·5–222·65 | 72·50 | 9·22 | 732 | 726 |
| | (0·0978 | 219·3–234·8 | 112·4 | 63·9 | 688) | |
| ***NO*** Schmelzwärme | 0·1841 | 106·84–114·4 | 127·6 | 25·9 | 552 | 552 |
| $Cl_2$ Schmelzwärme | 0·1141 | 167·2–198·8 | 218·6 | 31·9 | 1635 | 1615 |
| | 0·1147 | 160·0–185·9 | 227·1 | 45·2 | 1595 | |
| | 0·1241 | 162·1–174·0 | 233·1 | 32·8 | 1615 | |
| $NH_3$ Schmelzwärme | 0·2015 | 189·1–200·7 | 335·7 | 47·1 | 1426 | 1426 |
| | 0·2089 | 187·6–198·6 | 334·1 | 43·0 | 1396 | |
| | 0·2162 | 186·0–197·0 | 351·0 | 43·0 | 1424 | |
| | 0·1947 | 194·8–198·1 | 289·3 | 14·5 | 1411 | |
| | 0·1947 | 193·8–198·1 | 304·5 | 17·8 | 1471 | |
| $CH_4$ Schmelzwärme | 0·1316 | 88·62–95·47 | 47·08 | 16·46 | 232·8 | 232·5 |
| | 0·1316 | 88·62–95·47 | 46·16 | 15·06 | 232·2 | |

[1]) Bei der vorangehenden Abkühlung war offenbar die Umwandlung unvollständig.

herein erwarten, dass hier die Molekel als Ganzes schwingt, dass also die intraatomaren Schwingungen keinen Beitrag mehr zu den Molwärmen liefern. Sollte letztere Annahme zutreffend sein, so müsste sich der Verlauf der Molwärmen mit einiger Annäherung durch eine einfache Debyesche Funktion darstellen lassen.

Soweit die vorliegenden Messungen ein Urteil gestatten, ist letzteres bei den Substanzen $HCl$, $HBr$, $NH_3$ und $NO$ tatsächlich der Fall; die aus den Messungen zu berechnenden Parameter einer auf die ganze Molekel bezogenen Debyeschen Funktion, die charakteristischen Temperaturen $(\Theta_M)$, erweisen sich, wie die Tabellen 1, 2, 4 und 6 zeigen, in der Tat bis zu einer Molwärme von 2—3 cal. hinauf als befriedigend konstant. Hier bringt somit eine Extrapolation der Molwärmen bis hinab zum absoluten Nullpunkt wohl kaum eine nennenswerte Unsicherheit mit sich.

Etwas schwieriger ist die für thermodynamische Berechnungen wichtige, auch an sich interessante Frage zu beantworten, wie sich der Verlauf der Molwärmen bei den übrigen kondensierten Gasen nach tiefen Temperaturen zu fortsetzt. Zunächst mag es überraschend erscheinen, dass nicht auch in den anderen Fällen, z. B. beim Chlor, aber insbesondere auch bei den früher bereits bis zu relativ tiefen Temperaturen hinab untersuchten Gasen: $O_2$, $N_2$, $CO$, eine wenigstens annähernd zutreffende Darstellung durch eine auf das Mol bezogene Debyesche Funktion möglich ist, sondern dass diese Substanzen sich eher durch eine auf das Atom bezogene Debyesche Funktion wiedergeben lassen. Indessen zeigen die Messungen F. Langes[1]) am $J_2$, dass bei einer Molwärme von etwa 1 cal. abwärts auch hier offenbar eine Darstellung durch eine auf das Mol bezogene Debyesche Funktion möglich ist. Man wird daher schwerlich fehlgehen, wenn man das gleiche für die übrigen Gase annimmt, bei denen die Messungen bisher noch nicht tief genug hinabreichen. Der Grund, weshalb sich bei den letztgenannten Substanzen die Schwingungen der ganzen Molekel von den intraatomaren Schwingungen relativ wenig abheben, und weshalb die Substanz daher annähernd als thermisch einatomig erscheint, beruht in erster Linie wohl auf Folgendem: Die gegenseitige (gegenüber der Bindung der Molekeln untereinander sehr grosse) Kohäsionskraft der Atome wirkt fast nur in der Richtung der Verbindungslinie der Atomzentren, entspricht also nur etwa einem Freiheitsgrad; senkrecht zu der Verbindungslinie können sich die Atome viel leichter bewegen, führen also langsame Schwingungen aus, deren Fre-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **110** (Nernstband), 343 (1924).

quenz der des Schwerpunktes der Molekel ziemlich nahe kommen kann. Da letztere Bewegung etwa zwei Freiheitsgraden entspricht, also mehr ins Gewicht fällt als die Schwingung in Richtung der Atomzentren, ist es verständlich, dass bei den Molekeln, die aus schwereren Atomen zusammengesetzt sind, in der Regel die intraatomaren Schwingungen sich thermisch relativ wenig von den Molekülschwingungen abheben. Wenn in einzelnen Fällen, auch bei schwereren Atomen, z. B. beim $NO$, trotzdem ein merklicher Unterschied zwischen Atom- und Molekülschwingungen hervortritt, so wird man das als Anzeichen dafür anzusehen haben, dass hier die senkrecht zu der Verbindungslinie der Atomzentren wirkende (Scherungs)-kraft besonders stark ist. Ein eingehenderes Studium der hier obwaltenden Verhältnisse lässt somit auf Grund der Messungen des Temperaturverlaufs der Molwärmen bei tiefen Temperaturen interessante Aufschlüsse über gewisse Eigentümlichkeiten der zwischen den Atomen herrschenden Kräfte erwarten, die auf andere Weise kaum experimentell zugänglich sein dürften.

Infolge des Mangels sonstiger Daten, mit denen sich die erhaltenen $C_p$-Werte in Beziehung setzen lassen, blieb nur eine Verwendung der Lindemannschen Schmelzpunksformel

$$\Theta_M = K\sqrt{\frac{T_S}{M V_M^{2/3}}}$$

übrig. Dies geschah in der Weise, dass für die einzelnen Substanzen, bei denen der $\Theta_M$-Wert auf Grund des Temperaturverlaufs der Molwärme bekannt ist, die Konstante $K$ berechnet wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 9 enthalten, in die auch einige weitere, bereits früher gemessene Substanzen aufgenommen sind. Eine gewisse Unsicherheit haftet den Werten des Molvolumens $V_M$ an, die aber das Ergebnis nur unerheblich beeinflusst, da $V_M$ mit der dritten Wurzel in das Ergebnis eingeht. Da übrigens die Molvolumina der Substanzen im flüssigen Zustande in den meisten Fällen besser bekannt sind als im festen, gelangten erstere zur Verwendung.

Es zeigt sich, dass bei den Substanzen $Ar$, $NO$, $HCl$, $HBr$ und $NH_3$ die Konstante $K$ einen nahe bei 180 liegenden Wert besitzt, während sich für Metalle ein Durchschnittswert von $K = 130$ ergibt. Bei diesen 5 Substanzen müssen also die Faktoren, von denen $K$ abhängt (Raumerfüllung und räumliche Anordnung der Molekeln bzw. Atome), nahezu gleich, aber anders als bei den Metallen sein. Eine Berechnung des $\Theta_M$-Wertes für $HJ$ mit dem Faktor $K = 183$, die zu $\Theta_M = 68$ führt, dürfte hiernach nur eine relativ geringe Unsicherheit mit sich bringen. Berechnet man auf gleiche Weise $\Theta_M$ für einige andere kondensierte

Gase, bei denen die Messungen für eine direkte Bestimmung von $\Theta_M$ noch nicht tief genug hinabreichen, so gewinnt man beim $O_2$ mit $\Theta_M = 80$ gleichfalls einen guten Anschluss an die bei höheren Temperaturen erhaltenen $C_p$-Werte, nicht aber beim $N_2$ und $CH_4$; hier muss daher ein erheblich kleinerer Wert, etwa $K = 130$ wie bei den Metallen, wirksam sein.

Bei den beiden Halogenen zeigt sich eine Abweichung des $K$-Wertes nach der entgegengesetzten Richtung, indem derselbe hier zwar recht gut konstant, aber erheblich grösser als bei den übrigen Gasen ausfällt.

7. In den Tabellen 10—16 sind die ausgeglichenen $C_p$-Werte, die hieraus zu berechnenden Werte des Wärmeinhaltes $J = \int_0^T C_p\,dT$, sowie die des Doppelintegrals

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p\,dT = \Phi$$

von 10 zu 10 Grad zusammengestellt. Die Ermittelung von $J$ und $\Phi$ geschah bei höheren Temperaturen durch eine graphische Auswertung, bei tiefen Temperaturen mittels einer Debyefunktion unter Verwendung der in Tabelle 9 angegebenen $\Theta_M$-Werte. Beim Jodwasserstoff, bei dem die Messungen nur bis zu einem $C_p$-Wert von 9 cal hinabreichen, musste noch ein Teil der $C_p$-Kurve durch graphische Extrapolation ergänzt werden. Relativ unsicher sind die extrapolierten $C_p$-Werte beim Methan; hier wurde die Berechnung daher mittels zweier $\Theta_M$-Werte durchgeführt, zwischen denen der wahre Wert vermutlich liegen wird.

Der mittlere Fehler der in den Tabellen angegebenen $J$- und $\Phi$-Werte setzt sich zusammen aus dem durch die Extrapolation bis zum absoluten Nullpunkt und dem durch die Ungenauigkeit der gemessenen Molwärmen, Schmelzwärmen usw. bedingten Fehler. Während ersterer von Fall zu Fall verschieden ist, beträgt letzterer im Durchschnitt etwa 1%[1], doch kann er an einzelnen Stellen, z. B. in der Nähe einiger Umwandlungspunkte ($HBr$), etwas grösser sein.

Thermodynamische in Gemeinschaft mit Herrn F. Fried ausgeführte Berechnungen („Die Konstante $i$ der thermodynamischen Dampfdruckgleichung bei mehratomigen Molekeln" und „Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase"), die auf den im Vorangehenden mitgeteilten Versuchsergebnissen beruhen, werden gleichzeitig in der Zeitschr. f. Physik **28** (1924) erscheinen.

[1] Vgl. die Fussnote 1 auf S. 472.

Tabelle 9.

| Substanz | $\Theta_M$ beob. | $\sqrt{\frac{T_s}{M V^{2/3}}}$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| $Ar$ | 85 | 0·480 | 178 |
| $NO$ | 117 | 0·64 | 183 |
| $HCl$ | 127 | 0·690 | 184 |
| $HBr$ | 85·5 | 0·65 | 184 |
| $NH_3$ | 217 | $1{\cdot}18_5$ | 183 |
| $Cl_2$ | 110[1] | 0·45 | 245 |
| $Br_2$[2] | 86 | 0·342 | 251 |
| $J_2$ | 75·5 | 0·31 | 243 |

Tabelle 10.
Chlorwasserstoff.

| $T$ | $C_p$ | $J$ | $\Phi$ |
|---|---|---|---|
| 10 | 0·225 | 0·565 | 0·0188 |
| 20 | 1·40 | 18·00 | 0·144 |
| 30 | 2·82 | 29·55 | 0·440 |
| 40 | 4·03 | 63·0 | 0·700 |
| 50 | 4·93 | 107·9 | 1·112 |
| 60 | 5·56 | 160·3 | 1·550 |
| 70 | 6·28 | 219·2 | 1·995 |
| 80 | 6·91 | 284·8 | 2·440 |
| 90 | 7·62 | 357·5 | 2·978 |
| 98·75 | 8·35 | 435·6 | 3·266 |
| 98·75 nach d. Umwandl. | 9·42 | 719·4 | — |
| 100 | 9·48 | 731·7 | 3·360 |
| 110 | 9·95 | 828·8 | 4·067 |
| 120 | 10·42 | 930·7 | 4·792 |
| 130 | 10·89 | 1037 | 5·362 |
| 140 | 11·37 | 1148 | 5·960 |
| 150 | 11·86 | 1265 | 6·524 |
| 159 | 12·27 | 1373 | 7·030 |
| 159 flüssig | 14·73 | 1877 | — |
| 160 | 14·75 | 1892 | 7·104 |
| 170 | 14·95 | 2040 | 7·823 |
| 180 | 15·15 | 2190 | 8·520 |
| 190 | 15·35 | 2341 | 9·170 |

[1]) Berechnet aus dem Werte $C_p = 3{\cdot}0$ cal. bei 17·21 für $J_2$ und 25·10 bei $Cl_2$. $(17{\cdot}21 : 25{\cdot}10 = \Theta_{J_2} : \Theta_{Cl_2})$.

[2]) Vgl. R. Suhrmann und K. v. Lüde, Zeitschr. f. Physik **20** (1924).

## Tabelle 11.
### Bromwasserstoff.

| $T$ | $C_p$ | $J$ | $\Phi$ | $T$ | $C_p$ | $J$ | $\Phi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | (0·712) | 1·85 | 0·063 | 118 | 11·40 | 1066 | 6·404 |
| 20 | (2·75) | 19·0 | 0·400 | nach der | | | |
| 25 | 3·51 | 34·65 | 0·657 | Umwandlung | | | |
| 30 | 4·15 | 53·9 | 0·947 | 120 | 11·40 | 1089 | 6·556 |
| 40 | 5·38 | 102·2 | 1·570 | 130 | 11·40 | 1203 | 7·293 |
| 50 | 6·25 | 161·0 | 2·212 | 140 | 11·45 | 1317 | 7·990 |
| 60 | 6·95 | 227·2 | 2·852 | 150 | 11·70 | 1433 | 8·648 |
| 70 | 8·05 | 301.1 | 3·476 | 160 | 12·05 | 1552 | 9·269 |
| 80 | 10·65 | 394·1 | 4·093 | 170 | 12·50 | 1673 | 9·864 |
| 90 | (14·80) | 517·7 | 4·512 | 180 | 13·55 | 1803 | 10·433 |
| 90 | 9·90 | 578 | 4·512 | 187 | 14·70 | 1902 | 10·818 |
| nach der | | | | 187 | 14·50 | 2522 | 10·818 |
| Umwandlung | | | | flüssig | | | |
| 100 | 10·95 | 682 | 5·212 | 190 | 14·50 | 2565 | 11·033 |
| 110 | 12·28 | 798 | 5·882 | 200 | 14·50 | 2710 | 11·725 |
| 118 | 13·65 | 901 | 6·404 | 210 | 14·50 | 2855 | 12·391 |

## Tabelle 12.
### Jodwasserstoff.

| $T$ | $C_p$ | $J$ | $\Phi$ | $T$ | $C_p$ | $J$ | $\Phi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | (1·22) | 3·4 | 0·12 | 124 | (11·85) | 1151 | 8·700 |
| 20 | (3·55) | 28·2 | 0·673 | nach der | | | |
| 30 | (5·00) | 70·9 | 1·423 | Umwandlung | | | |
| 40 | (6·20) | 127·9 | 2·216 | 130 | (11·75) | 1223 | 9·147 |
| 50 | (7·30) | 187·5 | 2·985 | 140 | 11·50 | 1337 | 9·850 |
| 60 | 9·50 | 267·5 | 3·774 | 150 | 11·36 | 1450 | 10·515 |
| 70 | 15·30[1] | 418 | 4·572 | 160 | 11·30 | 1568 | 11·145 |
| 80 | 10·13 | 550 | 5·377 | 170 | 11·24 | 1675 | 11·745 |
| 90 | 10·45 | 653 | 6·210 | 180 | 11·14 | 1786 | 12·315 |
| 100 | 10·75 | 759 | 7·010 | 190 | 11·24 | 1898 | 12·855 |
| 110 | 11·06 | 868 | 7·745 | 200 | 11·35 | 2011 | 13·370 |
| 120 | 11·38 | 979 | 8·435 | 210 | 11·45 | 2125 | 13·863 |
| 124 | (11·60) | 1025 | 8·700 | 220 | 11·60 | 2241 | 14·345 |
| | | | | 220 | 16·40 | 2966 | 14·345 |
| | | | | flüssig | | | |
| | | | | 230 | 16·40 | 3130 | 14·950 |
| | | | | 240 | 16·40 | 3294 | 15·534 |

[1]) Umwandlung bei etwa 72°.

Tabelle 13. Stickoxyd.

| $T$ | $C_p$ | $J$ | $\Phi$ |
|---|---|---|---|
| 10 | (0·287) | 1·44 | 0·024 |
| 20 | (1·67) | 9·9 | 0·182 |
| 30 | 3·04 | 33·8 | 0·506 |
| 40 | 4·16 | 69·8 | 0·907 |
| 50 | 5·18 | 116·0 | 1·360 |
| 60 | 5·89 | 171·3 | 1·827 |
| 70 | 6·73 | 234·3 | 2·306 |
| 80 | 7·50 | 305 | 2·780 |
| 90 | 8·22 | 384 | 3·267 |
| 100 | 8·63 | 469 | 3·736 |
| 110 | (9·18) | 559 | 4·195 |
| 110 | 17·3 | 1111 | 4·195 |
| flüssig | | | |
| 120 | 17·4 | 1284 | 5·103 |
| 130 | 17·5 | 1458 | 5·985 |

Tabelle 14. Chlor.

| $T$ | $C_p$ | $J$ | $\Phi$ |
|---|---|---|---|
| 10 | (0·34) | 0·87 | 0·032 |
| 20 | (1·88) | 11·40 | 0·215 |
| 30 | 4·16 | 41·70 | 0·590 |
| 40 | 6·20 | 93·66 | 1·120 |
| 50 | 7·62 | 163·3 | 1·738 |
| 60 | 8·52 | 244·5 | 2·410 |
| 70 | 9·10 | 333 | 3·090 |
| 80 | 9·55 | 426 | 3·760 |
| 90 | 9·95 | 524 | 4·415 |
| 100 | 10·35 | 625 | 5·050 |
| 110 | 10·75 | 731 | 5·666 |
| 120 | 11·17 | 842 | 6·260 |
| 130 | 11·67 | 956 | 6·830 |
| 140 | 12·23 | 1075 | 7·395 |
| 150 | 12·80 | 1200 | 7·933 |
| 160 | 13·38 | 1331 | 8·460 |
| 170·8 | 14·00 | 1480 | 9·020 |
| 170·8 | | 3091 | — |
| flüssig | | | |
| 180 | | 3240 | 9·955 |
| 190 | 16·25 | 3402 | 10·93 |
| 200 | | 3565 | 11·85 |
| 210 | | 3722 | 12·72 |
| 220 | | 3890 | 13·54 |
| 230 | | 4052 | 14·31 |

Tabelle 15.
Ammoniak.

| $T$ | $C_p$ | $U$ | $\Phi$ | $T$ | $C_p$ | $U$ | $\Phi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | (0·045) | 0·104 | 0·0038 | 140 | 9·12 | 606·9 | 2·880 |
| 20 | (0·35) | 1·79 | 0·030 | 150 | 9·71 | 701·0 | 3·191 |
| 30 | 1·045 | 8·63 | 0·104 | 160 | 10·27 | 800·8 | 3·504 |
| 40 | 2·00 | 23·60 | 0·222 | 170 | 10·82 | 916·0 | 3·817 |
| 50 | 3·03 | 48·75 | 0·389 | 180 | 11·37 | 1017 | 4·131 |
| 60 | 3·83 | 83·05 | 0·602 | 190 | 11·93 | 1134 | 4·444 |
| 70 | 4·56 | 125·0 | 0·844 | 195·5 | (12·24) | 1200 | 4·617 |
| 80 | 5·25 | 173·9 | 1·107 | 195·5 | — | 2626 | — |
| 90 | 5·92 | 229·3 | 1·383 | flüssig | | | |
| 100 | 6·58 | 292·2 | 1·671 | 200 | 18·40 | 2707 | 4·923 |
| 110 | 7·23 | 361·5 | 1·968 | 210 | 18·27 | 2890 | 5·588 |
| 120 | 7·86 | 436·8 | 2·267 | 220 | 18·15 | 3074 | 6·236 |
| 130 | 8·50 | 518·7 | 2·573 | 230 | 18·17 | 3255 | 6·864 |
| | | | | 240 | 18·20 | 3437 | 7·472 |

Tabelle 16.
Methan.

| $T$ | $C_p$ | | $J$ | | $\Phi$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\Theta_M = 80$ | $\Theta_M = 95$ | $\Theta_M = 80$ | $\Theta_M = 95$ | $\Theta_M = 80$ | $\Theta_M = 95$ |
| 10 | (0·83) | (0·54) | 2·19 | 1·38 | 0·075 | 0·047 |
| 20 | (3·20) | (2·70) | 21·6 | 16·0 | 0·467 | 0·312 |
| 30 | 5·56 | | 66·7 | 58·7 | 1·117 | 0·827 |
| 40 | 6·79 | | 128·5 | 120·5 | 1·890 | 1·420 |
| 50 | 7·70 | | 201·5 | 193·5 | 2·698 | 2·280 |
| 60 | 8·46 | | 282·5 | 274·5 | 3·395 | 3·050 |
| 70 | 9·13 | | 369·8 | 361·8 | 4·260 | 3·804 |
| 80 | 9·81 | | 464·4 | 456·4 | 5·006 | 4·530 |
| 90 | (10·50) | | 565·8 | 557·8 | 5·717 | 5·232 |
| 90·5 | (10·58) | | 571·1 | 563·1 | 5·752 | 5·267 |
| 90·5 | (14·0) | | 802·6 | 795·6 | 5·752 | 5·267 |
| flüssig | | | | | | |
| 100 | 13·50 | | 932·6 | 926·6 | 6·660 | 6·167 |
| 110 | 13.54 | | 1066·4 | 1059·4 | 7·570 | 7·064 |

Wie wir mit Dank hervorheben möchten, unterstützte uns bei der vorliegenden Arbeit der Japanausschuss der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft (Joshi-Stiftung) mit Geldmitteln zur Beschaffung von komprimiertem Wasserstoff.

# Der Dampfdruck des festen Chlorwasserstoffs, Methans und Ammoniaks[1].

Von

E. Karwat.

(Eingegangen am 30. 7. 24.)

Um die im voranstehenden mitgeteilten Messungsergebnisse des Wärmeinhaltes einiger kondensierter Gase thermodynamisch vollständig ausnützen zu können, erwies es sich als nötig, einige ergänzende Dampfdruckmessungen, und zwar für festen Chlorwasserstoff, festes Methan und festes Ammoniak vorzunehmen.

Zur Druckmessung wurde ein dem Stockschen Dampfdruckthermometer[2]) ähnliches Manometer benutzt, dessen Schenkel eine lichte Weite von 24 mm hatten. Die Niveaudifferenzen der Quecksilbermenisken konnten mittels eines Präzisionskathetometers der Société Génévoise d'instruments de physique auf $^1/_{100}$ mm genau abgelesen werden. Als Thermometer diente im Falle des Methans ein Sauerstoffdampfdruckthermometer, für die Chlorwasserstoffmessung ein Äthylenthermometer und für die Ammoniakmessung ein Chlorwasserstoffthermometer, deren Tensionen in den erwünschten Temperaturgebieten als hinreichend genau bekannt angesehen werden dürfen. Für die Sauerstofftensionen wurden die Ergebnisse Caths[3]), für die des Äthylen und Chlorwasserstoffs die Messungen Hennings[4]) verwandt[5]).

---

[1]) Die Arbeit ist, wie die vorangehende, Gegenstand der Dissertation des Verfassers (Breslau 1923).

[2]) Stock, Ber. **39**, 2066 (1906).

[3]) Comm. Leyden Nr. 152d.

[4]) Henning und Stock, Zeitschr. f. Physik **4**, 226 (1921).

[5]) Über die Reindarstellung der Substanzen vgl. die vorangehende Arbeit S. 470f.

Das Bad für die Messung des Methans war flüssige Luft, deren Temperatur durch Einleiten von Wasserstoff und Sauerstoff geregelt wurde. Für die anderen Messungen wurde nach einem unbefriedigend verlaufenen Versuch, mit einem Petrolätherbad zu arbeiten, ein Metallthermostat konstruiert, der aus einem nach unten spitz zulaufenden Blechgefäss bestand, das mit etwa 8 kg Quecksilber gefüllt wurde.

Beide Thermometer tauchten bis zu genau gleicher Tiefe unmittelbar nebeneinander in dieses ein. Das Blechgefäss tauchte in flüssige Luft. Durch Regulierung des Flüssigkeitsspiegels war es möglich, das gewünschte Temperaturgebiet bequem zu erreichen. Zwar liess sich keine völlige Temperaturkonstanz des Blockes erzielen, indessen war einerseits der Gang sehr regelmässig, andererseits sprachen beide Thermometer durchaus gleichzeitig auf jede Temperaturänderung an, so dass eine exakte Beobachtung möglich war. Die Ablesung der beiden Dampfdruckthermometer erfolgte nahezu gleichzeitig an zwei Kathetometern innerhalb eines längeren Temperaturintervalles[1]).

Die beobachteten Gänge beider Thermometer wurden graphisch aufgetragen und da, wo sie am regelmässigsten waren, die einander zugehörigen Tensionen entnommen. Die beobachteten Dampfdrucke sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben: ein grosser Teil der angegebenen Einzelwerte stellt einen Mittelwert mehrerer sehr nahe aneinander liegenden Beobachtungen dar. Einige Messungen Hennings für die drei festen Stoffe sind in die Tabellen mit dem Zeichen *H.* aufgenommen.

Chlorwasserstoff.

| $T$ | $p$ in mm beob. | $p$ in mm ber. nach (2) | $\Delta$ beob.—ber. |
|---|---|---|---|
| 122·74 | 1·23 | 1·27 | — 0·04 |
| 130·02 | 3·85 | 3·76 | + 0·09 |
| 134·02 | 6·70 | 6·67 | + 0·03 |
| 135·55 | 8·01 | 8·03 | — 0·02 |
| 136·84 | 9·54 | 9·50 | + 0·05 |
| 142·53 | 18·77 | 18·91 | — 0·14 |
| 147·62 | 33·52 | 33·48 | + 0·04 |
| 148·81 | 38·47 | 38·34 | + 0·13 |
| 155·31 | 73·15 | 73·31 | — 0·16 |
| *H.* 155·45 | 75·6 | 74·3 | + 1·28 |
| 157·02 | 86·12 | 86·30 | — 0·18 |
| 159·34 | 103·44[2]) | 103·49 | — 0·05 |

[1]) Für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung der Messungen bin ich Herrn cand. phil. Paul Nachtwey zu Dank verpflichtet.

[2]) Tripelpunkt: Druckkonstanz bei Wärmezufuhr.

Methan.

| $T$ | $p$ in mm beob. | $p$ in mm korrig. | $p$ in mm ber. nach (3) | $p$ in mm ber. nach (3a) | $\Delta$ beob.—ber. (3) | $\Delta$ korrig. (3a) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 76·89 | 8·72 | 8·52 | 8·72 | 8·51 | ± 0 | — 0·01 |
| 79·75 | 15·00 | 14·80 | 14·99 | 14·83 | — 0·01 | + 0·03 |
| $H.$ 80·21 | 16·00 | 16·00 | 16·31 | 16·16 | + 0·31 | + 0·16 |
| 81·74 | 21·80 | 21·60 | 21·50 | 21·32 | — 0·30 | — 0·28 |
| 83·82 | 30·78 | 30·58 | 30·76 | 30·58 | — 0·02 | ± 0 |
| 85·42 | 40·26 | 40·06 | 39·97 | 39·84 | — 0·29 | — 0·22 |
| $H.$ 86·43 | 46·7 | 46·7 | 46·94 | 46·84 | + 0·24 | + 0·14 |
| 87·25 | 53·35 | 53·15 | 53·31 | 53·28 | — 0·04 | + 0·13 |

Ammoniak.

| $T$ | $p$ in mm beob. | $p$ in mm ber. nach (4) | $\Delta$ ber.—beob. |
|---|---|---|---|
| 162·39 | 0·95 | 0·88 | — 0·07 |
| 169·49 | 2·38 | 2·35 | — 0·03 |
| 171·52 | 3·09 | 3·07 | — 0·02 |
| 173·61 | 3·92 | 4·02 | + 0·10 |
| 178·97 | 7·84 | 7·73 | — 0·11 |
| 183·79 | 13·50 | 13·49 | — 0·01 |
| 186·99 | 19·13 | 19·19 | + 0·06 |
| $H.$ 193·45 | 37·60 | 37·67 | + 0·07 |

Zur Wiedergabe der Dampfdruckkurve durch eine Formel verwendet man zweckmässig die Gleichung[1])

$$\log p = -\frac{\Lambda'_0}{4{\cdot}571\,T} - \frac{C_{p_0} - C_{p_2}}{R}\log T + \text{const.}, \tag{1}$$

da in den vorliegenden Fällen sowohl $C_{p_0}$, die Molwärme des Gases, als auch $C_{p_2}$, die Molwärme des Kondensats, bekannt ist. In Anbetracht der Kleinheit des darzustellenden Temperaturgebietes kann letztere als konstant angesehen werden. Es fanden für $C_{p_2}$ folgende Werte Verwendung: $HCl$: 11·63; $CH_4$: 10·07; $NH_3$: 11·55, während für den Dampf die gaskinetischen Werte 6·95 und 7·95 eingesetzt wurden. Durch Anpassung an die Beobachtungen wurden die Konstanten $\Lambda'_0$ und const. der Gleichung (1) bestimmt; es ergaben sich auf diese Weise die Gleichungen:

Chlorwasserstoff (gültig von etwa 120—159):

$$\log p = -\frac{1171{\cdot}62}{T} - 2{\cdot}3577\log T + 14{\cdot}57497 \tag{2}$$

Methan (gültig von etwa 75—90·5):

$$\log p = -\frac{550{\cdot}621}{T} - 1{\cdot}0831\log T + 10{\cdot}14005 \tag{3}$$

[1]) Vgl. z. B. A. Eucken, Grundriss d. physik. Chemie, 2. Aufl., S. 151.

Ammoniak (gültig von etwa 100—195):

$$\log p = -\frac{1790{\cdot}00}{T} - 1{\cdot}81630 \log T + 14{\cdot}97593. \qquad (4)$$

Eine empfindliche Prüfung der beobachteten Dampfdrucke bzw. der ihnen angepassten empirischen Gleichungen wird ermöglicht durch Heranziehung der von Henning für das Flüssigkeitsgebiet ermittelten Dampfdruckkurven, indem man die aus beiden Dampfdruckkurven zu berechnende Schmelztemperatur und Schmelzwärme mit den direkt beobachteten Werten vergleicht.

Für den Chlorwasserstoff ergab sich der Tripelpunkt unter Verwendung der von Henning für das Flüssigkeitsgebiet angegebenen Dampfdruckgleichung aus:

$$\log p = -\frac{1171{\cdot}62}{T} - 2{\cdot}3577 \log T + 14{\cdot}57497$$

$$= -\frac{905.53}{T} + 1{\cdot}75 \log T - 0{\cdot}0050077\, T + 4{\cdot}65739$$

zu:

$$T_s = 159{\cdot}55 \quad \text{und} \quad p = 104{\cdot}19 \text{ mm}.$$

Bei den Dampfdruckbeobachtungen war experimentell gefunden, $T_s = 159{\cdot}34$ und $p = 103{\cdot}44$ mm. Kalorimetrisch[1]) hatte sich $T_s$ ergeben zu etwa $159{\cdot}0^{\circ}$.

Die aus beiden Gleichungen ermittelte Schmelzwärme[2]) ergab sich zu:

$$\Lambda_{T_s}^{\text{fest}} - \Lambda_{T_s}^{\text{fl.}} = 4608{\cdot}6 - 4110{\cdot}4 = 498{\cdot}2 \text{ cal.},$$

in Übereinstimmung mit den kalorimetrischen Messungen[1]), die 504.0 cal. ergeben hatten.

Beim Methan wurde für das Flüssigkeitsgebiet die auf Messungen Hennings beruhende Gleichung:

$$\log p_{\text{fl.}} = -\frac{574{\cdot}582}{T} - 2{\cdot}8715 \log T + 13{\cdot}903 \qquad (5)$$

verwendet. Es ergab sich $T_s = 90{\cdot}48^{\circ}$ in Übereinstimmung mit dem kalorimetrisch[1]) gefundenen Wert ($90{\cdot}5^{\circ}$). Für die Schmelzwärme ergaben sich indessen nur 2322 — 2110 = 212 cal., also ein kleinerer als der kalorimetrische Wert ($232{\cdot}0$ cal.).

Die beiden Henningschen Werte für das feste Methan ergeben als Tripelpunkt $T_s = 89{\cdot}8^{\circ}$, also einen nur mässig genauen Wert, für

[1]) Vgl. die vorangehende Arbeit.

[2]) Die Verdampfungswärmen beim Schmelzpunkt wurden nach $\Lambda_{T_s} = R T_s^2 \frac{d \ln p}{d T}$ berechnet.

die Schmelzwärme jedoch 240 cal., was gut mit der kalorimetrischen Messung übereinstimmt.

Die Henningschen Werte der Dampfdrucke liegen nun beide um 0·3 mm unter den eigenen. Da die Möglichkeit nicht ganz von der Hand zu weisen ist, dass die eigenen Messungen beim Methan durch eine geringe Beimengung eines schwer kondensierbaren Gases entstellt sind[1]), wurden letztere durchweg um 0·2 mm erniedrigt. In der Tat gelangt man auf diese Weise anstelle von (3) zu der Dampfdruckkurve:

$$\log p = -\frac{554{\cdot}518}{T} - 1{\cdot}0831 \log T + 10{\cdot}1840 \qquad (3a)$$

die einen einigermassen gut liegenden Schmelzpunkt (90·2°), als auch eine mit der gemessenen übereinstimmende Schmelzwärme liefert (230 cal.).

Gleichung (3a) dürfte somit wohl als der z. Zt. beste empirische Ausdruck für den Dampfdruck des festen Methans gelten.

Beim Ammoniak ergibt sich durch Kombination von Gleichung (4) mit der Henningschen Gleichung für die Flüssigkeit die Schmelzwärme zu 1422 cal. (1426 cal. gemessen).

Der Schmelzpunkt ergibt sich zu 195·24° in ausreichender Übereinstimmung mit der Angabe Brills[2]) (195·4°) und der kalorimetrischen Bestimmung (195·5°).

Auf Grund dieses Vergleichs der aus den Dampfdruckkurven berechneten Schmelztemperaturen und -wärmen mit den direkt beobachteten können die in den Tabellen mitgeteilten Dampfdruckmessungen (beim Methan nach Anbringung einer Korrektion von 0·2 mm) einen ziemlich hohen Genauigkeitsgrad beanspruchen, der etwa dem der Henningschen Messungen im Flüssigkeitsgebiete gleichkommen dürfte.

## Zusammenfassung.

1. Es werden die Ergebnisse von Dampfdruckmessungen an festem Chlorwasserstoff, Methan und Ammoniak sowie die daraus berechneten Dampfdruckgleichungen mitgeteilt.

2. Zur Kontrolle werden die aus letzteren berechneten Tripelpunkte und Schmelzwärmen mit kalorimetrisch ermittelten Werten verglichen.

---

[1]) Bei den übrigen Dampfdruckthermometern konnte die Abwesenheit von Luft und Wasserstoff oder dgl. dadurch konstatiert werden, dass dieselben beim Eintauchen in flüssige Luft den Druck Null anzeigten.

[2]) Ann. d. Physik (4), **21**, 170 (1906).

# Bücherschau.

**Agrikulturchemie** von Honcamp und Nolte. Naturwissenschaftliche Reihe der „Wissenschaftlichen Forschungsberichte“ Band X. Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig.

Die Anwendung physikalischer und chemischer Erkenntnis im Verein mit der Biologie und anderen Disziplinen auf die moderne Landwirtschaft mit dem Zweck der grösstmöglichen Produktionssteigerung, wie es Liebig als erster forderte, hat die Wissenschaft der Agrikulturchemie geschaffen. Das von ihr bearbeitete Gebiet bedarf, um nicht in das Uferlose zu gehen, einer Abgrenzung, die hier so getroffen ist, dass als Hauptgebiet die Ernährung der Pflanzen und Tiere, und der natürliche Kreislauf des Kraft- und Stoffwechsels behandelt wird. Die Biologie ist in die Bodenkunde und Pflanzenernährung mit einbezogen.

In diesem Rahmen bietet das Buch einen ausgezeichneten Überblick über die Arbeiten der Kriegs- und Nachkriegsjahre. Dieser Überblick ist um so wertvoller, weil er von einer ausserordentlichen Zahl von Literaturangaben begleitet ist, die es dem Interessenten ermöglichen, die zerstreuten Originalarbeiten zu finden, so dass jede Einseitigkeit vermieden ist.

Um aber das Gebiet der Agrikulturchemie nicht zu weit zu fassen, kommt die Gärungschemie leider nicht zu Wort. Daher wäre es vielleicht eine dankenswerte Aufgabe, wenn dieses auch für die Landwirtschaft wesentliche Grenzgebiet eine ähnliche durch zahlreiche Literaturangaben belegte Darstellung fände, um den vorliegenden Band zu ergänzen.

*O. v. Deines.*

---

**Chemisches Wörterbuch** von H. Remy. Mit 15 Abbildungen und 5 Tabellen. Teubners kleine Fachwörterbücher Nr. 10—11. Leipzig und Berlin 1924. Preis geb. 8.60 M.

Das vorliegende Wörterbuch aus dem Rahmen der Teubnerschen Sammlung ähnlicher Bücher will vor allem den Bedürfnissen derjenigen Kreise Rechnung tragen, die der Chemie nur ein allgemeines Interesse entgegenbringen. Für die Auswahl des ausserordentlich umfangreichen Stoffes sind Gesichtspunkte der Wissenschaft und der Praxis in ziemlich gleicher Weise berücksichtigt worden, so dass ein Nachschlagewerk von einem für den kleinen Rahmen erstaunlichen Vollständigkeit entstanden ist. Die Abfassung der einzelnen Artikel setzt, wie nicht anders möglich, sehr verschiedene Vorbildung des Benutzers voraus. Neben ganz elementaren Erklärungen der Grundbegriffe finden sich bei komplizierteren Verbindungen oft kurze chemische Charakteristiken, die nur dem Fachchemiker in ihrer vollen Bedeutung verständlich sein und in vielen Fällen auch für ihn ausreichend sein werden. Eine Zusammenstellung der zusammenfassenden Werke aus den verschiedenen Teilgebieten der Chemie und der chemischen Fachzeitschriften beschliesst das Buch.

Die Vollständigkeit der Stichwörter ist vielleicht ein wenig zu weit getrieben, z. B wird man die ganz ungebräuchliche Gewichtseinheit „Krith“ hier nicht zu finden er-

warten; andererseits fehlt unter den sehr zahlreich aufgeführten Alkaloiden das physiologisch so wichtige Curarin. Unter den Tabellen würde man gern noch die neue Bohrsche Schreibweise des periodischen Systems finden.

Wie es bei einem über ein so grosses Stoffgebiet ausgedehnten Werke kaum anders möglich ist, finden sich im speziellen gelegentlich Ungenauigkeiten oder Unrichtigkeiten. So ist z. B. der folgende zur Erklärung der Röntgenspektren dienende Satz recht missverständlich (S. 329) „Die dem Kern des Atoms am nächsten befindlichen Elektronen schwingen ganz besonders schnell und liefern daher Lichtstrahlen von ganz ausserordentlich kurzen Wellen, d. h. Röntgenstrahlen.“ Und wenn bei der Erklärung des Bohrschen Atommodells gesagt wird, dass die beim Übergang des Elektrons zwischen zwei Quantenbahnen der Energiedifferenz $\varepsilon$ gestrahlte Frequenz gleich $nh\nu$ sei, wobei $n$ jede beliebige ganze Zahl sein könne, so ist dies unrichtig, indem $n$ in diesem Falle nur gleich 1 sein kann. *Günther.*

---

**Kurzes Lehrbuch der Chemie** von Werner Mecklenburg. Zweite Auflage. Zugleich 13. Auflage von Roscoe-Schorlemmers Kurzem Lehrbuch der Chemie. Mit 100 Abbildungen im Text. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1924.

Die erste Auflage dieses Buches ist schon früher an dieser Stelle (**94**, 50) besprochen worden, und die jetzt vorliegende zweite enthält die Vorzüge der ersten in gesteigertem Masse. Manche der in der ersten Auflage festgestellten Unzulänglichkeiten sind beseitigt worden. Das Buch hat vor anderen Lehrbüchern der Chemie den grossen Vorteil, das gesamte Gebiet der allgemeinen anorganischen und organischen Chemie in einheitlicher Darstellungsform zu behandeln und dadurch den studierenden Anfänger einigermassen gleichmässig in den verschiedenen Disziplinen der Chemie vorwärts zu bringen. Da es sich um ein bekanntes und weitgehend eingeführtes Lehrbuch handelt, so will der Referent auf eine Unvollkommenheit in einem ihm naheliegenden Gebiet hinweisen, ohne hiermit gegen die Gesamtheit des Werkes etwas sagen zu wollen. Aus den Ausführungen auf S. 434 sind die Vorgänge in der Röntgenröhre nicht leicht zu verstehen. Sekundäre Kathodenstrahlen spielen in der Röntgenröhre mit positiv aufgeladener Antikathode keine Rolle und der prinzipielle Unterschied zwischen Bremsstrahlung und charakteristischer Fluoreszenzstrahlung wäre bei der grossen Bedeutung dieses Punktes vielleicht zweckmässig, noch ein wenig ausführlicher zu besprechen. Auch sind die Wellenlängen nicht, wie es auf S. 433 zweimal heisst, hundertmal kleiner als die des gewöhnlichen Lichtes, sondern tausendmal kleiner.

Aber durch diese Einzelheit wird der hohe Wert dieses Lehrbuches gewiss nicht beeinträchtigt. *Günther.*

---

**Die Theorie der inogenen Bindung als Grundlage der Ionentheorie** von A. Hantzsch. Nach Versuchen über die Natur der nicht ionisierten Säuren. Verlag Chemie G. m. b. H., Leipzig 1923.

Die Broschüre ist ein wörtlicher Abdruck der in der Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 221 (1923) erschienenen Arbeit des Verfassers. Dieser Versuch, das im Zwischengebiet der Chemie und Physik liegende umfangreiche Tatsachenmaterial der Elektrolyte mit den Denkmitteln der reinen klassischen Chemie zu erfassen, ist zu bekannt und zu bedeutend, als dass es angemessen wäre, auf das sachliche an dieser Stelle einzugehen. Die Darstellung in diesem Aufsatz ist auch für jeden dem Hantzschen Arbeitsgebiet ganz Fernstehenden leicht verständlich. *Günther.*

---

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

## Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 1½ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besondern Blättern. Komplizierters Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefaßt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 4 Goldmark pro Druckbogen.

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche, denen Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Maßgabe der größern Herstellungsfrist des Satzes später erscheinen.

Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sowie Korrekturen sind portofrei an die **Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig**, Markgrafenstr. 4—6 zu senden.

**Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstr. 22.**

---

